



Dynamique lente des systèmes magnétiques désordonnés

Vincent Dupuis

► To cite this version:

Vincent Dupuis. Dynamique lente des systèmes magnétiques désordonnés. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2002. Français. NNT : . tel-00002623

HAL Id: tel-00002623

<https://theses.hal.science/tel-00002623>

Submitted on 24 Mar 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY, N° D'ORDRE 6978

<p>UNIVERSITE PARIS XI U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY</p>
--

THESE
Présentée pour obtenir
Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY
PAR

Vincent DUPUIS

**DYNAMIQUE LENTE DES
SYSTEMES MAGNETIQUES DESORDONNES**

Soutenue le 20 septembre 2002 devant la Commission d'Examen :

M.	I. Campbell	Rapporteur
M.	S. Ciliberto	
M.	O. Martin	Président
M.	S. Miyashita	
M	P. Nordblad	Rapporteur
M.	E. Vincent	Directeur

A Malika

Remerciements

Je voudrais remercier tout d'abord J. Hammann, chef du Service de Physique de l'Etat Condensé du Commissariat à l'Energie Atomique à Saclay, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et ainsi permis d'effectuer ma thèse dans d'excellentes conditions.

Merci ensuite à I. Campbell, S. Ciliberto, O. Martin, P. Nordblad et S. Miyashita pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

E. Vincent a accepté de diriger ma thèse et m'a initié à la physique des systèmes désordonnés et à celle des verres de spin en particulier. Par ses qualités humaines et scientifiques, il a fait de cette thèse une expérience inoubliable. Je le remercie aussi vivement pour toute son aide et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Merci à M. Ocio qui a accepté de partager son bureau avec moi pendant ces trois années. Bien que nous n'ayons jamais directement travaillé ensemble, les nombreuses discussions que nous avons eues ont toujours été pour moi extrêmement fructueuses. Son exceptionnelle rigueur et sa culture scientifiques ont été et resteront pour moi un exemple à suivre.

Merci aussi tout spécialement à J.-P. Bouchaud pour avoir apporté une touche théorique à ce travail. Le dynamisme et l'enthousiasme dont il a fait preuve au cours de chacune de nos discussions ont été un réel moteur dans cette thèse et ont contribué à rendre ce travail des plus passionnants.

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'occasion d'interagir de près ou de loin, scientifiquement ou non, avec de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici : B. Abou, M. Alba, L. Bernardi, F. Bert, L. Berthier, E. Bertin, B. Bonello, D. Bonn, L. Cugliandolo, P. Doussineau, D. Grempel, D. Hérisson, F. Kzakala, G. Lebras, A. Levelut, P. Mendels, D. Petit, M. Sasaki, H. Takayama, A. Wills, H. Yoshino.

Comme tout travail expérimental, cette thèse a nécessité un support technique. Dans le groupe de magnétisme à basse température du SPEC, c'est L. Lepape qui s'en est chargé. Je le remercie pour son aide et aussi pour sa bonne humeur qui contribue chaque jour à la bonne ambiance qui règne au SPEC.

Enfin, merci à mes amis, à ma famille et à Malika, à qui cette thèse est dédiée, pour m'avoir soutenu et encouragé patiemment durant ces trois années.

TABLE DES MATIÈRES

<i>Première partie I Dynamique lente et vieillissement</i>	1
1. <i>L'exemple des verres de spin</i>	3
1.1 Caractéristiques générales	3
1.1.1 Irréversibilités dans les mesures d'aimantation	4
1.1.2 Pic de susceptibilité alternative	5
1.2 Evidences expérimentales du vieillissement	5
1.2.1 Relaxation de l'aimantation Zero Field Cooled (ZFC)	5
1.2.2 Relaxation de l'aimantation thermo-rémanente (TRM)	7
1.2.3 Description phénoménologique - Lois d'échelle	7
1.2.4 Susceptibilité alternative et loi d'échelle en ωt	9
1.3 Effet des variations de température	10
1.3.1 Rôle de l'histoire thermique	11
1.3.2 Rajeunissement et mémoire	13
1.4 Effet des variations de champ magnétique	14
2. <i>Approches théoriques</i>	17
2.1 Modèles microscopiques	17
2.1.1 Le modèle d'Edwards et Anderson	17
2.1.2 Le modèle de Sherrington et Kirkpatrick et la solution de Parisi	18
2.1.3 Le vieillissement en champ moyen	19
2.2 Modèles phénoménologiques	22
2.2.1 Modèles dans l'espace des phases	22
2.2.2 Théories d'échelles	24
2.3 Simulations numériques	27
3. <i>Autres systèmes vitreux</i>	31
3.1 Polymères vitreux	32
3.2 Cristaux diélectriques désordonnés	35
3.3 Liquides surfondus	35
3.4 Colloïdes, pâtes et gels...	37
3.5 Conclusion	39

4. Les systèmes frustrés sans désordre	41
4.1 Un exemple simple de frustration géométrique	41
4.2 Kagomés et pyrochlores	41
 Deuxième partie II Instrumentation et méthodes	45
1. Le magnétomètre Cryogenic ^{Ltd} S600	47
1.1 Système cryogénique	47
1.2 Excitation et détection	49
1.2.1 Excitation	49
1.2.2 Détection - Principe des mesures	51
1.2.3 Le SQUID rf	52
1.2.4 Interface utilisateur	54
2. Le magnétomètre à dilution	55
2.1 Principe d'un réfrigérateur à dilution	55
2.2 Réfrigérateur à dilution du magnétomètre	58
2.3 Magnétométrie - Mesures	58
2.4 Interfaçage	59
 Troisième partie III Dynamique lente des verres de spin	61
1. Echantillons	63
1.1 Propriétés générales	63
1.2 Anisotropie et exposants critiques	66
2. Vieillissement isotherme	69
2.1 Susceptibilité alternative	69
2.1.1 Analyse dans le modèle des pièges	70
2.1.2 Analyse dans le modèle des gouttelettes	76
2.2 Aimantation	78
2.3 Simulations numériques	83
3. Rajeunissement et mémoire I	85
3.1 Rajeunissement et mémoire multiples	85
3.2 Effet mémoire sur l'aimantation ZFC	90
3.2.1 Mémoire simple et double	90
3.2.2 Mémoire multiple et refroidissement continu	94

4. <i>Rajeunissement et mémoire II</i>	97
4.1 Comparaison expériences - simulations	97
4.2 Effet de rajeunissement et de mémoire dans un verre de spin Ising	99
4.3 Petits cycles de température	100
5. <i>Chaos en température et hiérarchie</i>	115
5.1 Cycles de champ et de température	115
5.2 Relaxations transitoires après un cycle négatif de température	118
6. <i>Rajeunissement et mémoire dans les autres systèmes</i>	123
6.1 Polymères	123
6.2 Gels	125
6.3 Cristaux diélectriques désordonnés	126
6.4 Conclusion	129
7. <i>Discussion générale</i>	131
 Quatrième partie IV <i>Dynamique lente des ferromagnétiques désordonnés</i>	135
1. <i>Le système $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$</i>	139
1.1 Structure et diagramme des phases	139
1.2 Aimantations FC et ZFC	140
1.3 Susceptibilité alternative	143
2. <i>L'échantillon $x = 0.95$</i>	145
2.1 Croissance des domaines ferromagnétiques	145
2.2 Vieillissement	145
2.2.1 Vieillissement isotherme	147
2.2.2 Effet de rajeunissement et mémoire	147
2.3 Discussion	151
3. <i>L'échantillon $x = 0.90$</i>	155
3.1 Vieillissement isotherme	155
3.1.1 Amplitudes de vieillissement	155
3.1.2 Loi d'échelle	157
3.2 Rajeunissement et mémoire	157
3.2.1 Refroidissement continu	159
3.2.2 Cycle négatif de température	159
3.2.3 Double mémoire	161
3.2.4 Un mécanisme d'effacement de la mémoire	163
3.3 Discussion	164

4. Conclusion	167
Cinquième partie V Dynamique lente des systèmes frustrés sans désordre	169
1. Un exemple de kagomé : $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$	173
1.1 L'échantillon	173
1.2 Evidence d'un état gelé à basse température	174
1.2.1 Aimantation	174
1.2.2 Susceptibilité alternative	174
1.3 Vieillissement isotherme	177
1.3.1 Relaxations d'aimantation	177
1.3.2 Loi d'échelle	178
1.3.3 Dépendance en température	180
1.4 Effet des variations de température	180
1.4.1 Cycles positifs de température	181
1.4.2 Cycles négatifs de température	182
1.5 Effet mémoire	184
1.5.1 Mémoire simple	184
1.5.2 Mémoire double	188
1.6 Discussion	190
2. Un exemple de pyrochlore : $Y_2Mo_2O_7$	193
2.1 L'échantillon	193
2.2 Aimantation FC et ZFC	193
2.3 Vieillissement isotherme	195
2.3.1 Relaxation de l'aimantation	195
2.3.2 Loi d'échelle	195
2.4 Effet des variations de température	197
2.4.1 Cycles positifs de température	197
2.4.2 Cycles négatifs de température	198
2.5 Effet mémoire	201
2.5.1 Mémoire simple	201
2.5.2 Mémoire double	201
2.6 Discussion	202
3. SCGO : un cas intermédiaire	205
3.1 Les échantillons	205
3.2 Aimantations FC et ZFC	205
3.3 Vieillissement isotherme	206
3.4 Effet mémoire	207

3.5 Discussion	209
<i>Conclusion</i>	211

INTRODUCTION

La nature nous offre une grande diversité de systèmes présentant une dynamique lente : on peut citer ici par exemple les verres structuraux, dont la structure, bien que semblant figée à température ambiante, évolue en fait avec une cinétique extrêmement lente, mais aussi les verres de spin ou encore les verres diélectriques. Une autre classe de systèmes vitreux est constituée par les ‘objets élastiques piégés’ tels que les parois de Bloch dans un ferromagnétique, les vortex dans les supraconducteurs, les ondes de densité de charge, les dislocations... Enfin, une dernière classe de systèmes, que l’on pourrait qualifier de ‘matériaux vitreux mous’ tels que les mousses, les émulsions denses ou encore la matière granulaire, possède elle aussi une dynamique lente et a attiré l’attention des physiciens récemment. Le point commun à ces différents matériaux est que leur temps de relaxation (temps d’établissement de l’équilibre après modification des conditions extérieures) peut devenir extrêmement grand lorsqu’on les refroidit. Dès lors, ils nous apparaissent dans un état hors équilibre qui se manifeste par une évolution lente et spontanée de leurs propriétés au cours du temps : c’est ce qu’on appelle le *vieillissement*.

Historiquement, le phénomène de vieillissement a tout d’abord été considéré comme une difficulté expérimentale se manifestant par une non-reproductibilité des mesures. Mais, par la suite, cet aspect incontournable des matériaux complexes qui n’atteignent jamais l’équilibre sur les temps expérimentaux s’est révélé être en fait un outil précieux pour leur compréhension. Ainsi, il est apparu à la suite de nombreuses études (dont celles du vieillissement physique des polymères, en particulier) qu’il s’agissait d’un phénomène parfaitement reproductible, et de surcroît assez peu dépendant de la structure microscopique des matériaux considérés. Restait alors à bâtir une théorie permettant de décrire les observations expérimentales. Très vite, les verres de spin, matériaux magnétiques désordonnés et frustrés, constitués de moments magnétiques en interactions aléatoires (pouvant être modélisés par un hamiltonien très général), sont apparus comme des systèmes modèles simples pour la physique statistique des systèmes complexes. Il a fallu cependant attendre vingt ans pour que cet hamiltonien commence à livrer ses secrets et ce n’est qu’au cours des dix dernières années que les études de la dynamique hors équilibre des verres de spin ont réellement pris leur envol. Pourtant, en dépit des efforts et des nombreux modèles phénoménologiques qui ont vu le jour, une description unifiée du phénomène de vieillissement n’existe pas encore.

Cette thèse, qui a bénéficié d’une forte interaction avec les théoriciens, présente

une étude expérimentale à caractère fondamental du phénomène de vieillissement dans différents systèmes magnétiques désordonnés et/ou frustrés : les verres de spin tout d’abord puis, et à titre de comparaison, des ferromagnétiques désordonnés et des systèmes frustrés sans désordre. Elle s’articule autour du plan suivant :

Dans la première partie, nous introduisons tout d’abord les concepts importants relatifs à la dynamique vitreuse et au phénomène de vieillissement en nous basant sur l’exemple des verres de spin. Partant d’un exposé des principaux résultats expérimentaux concernant la dynamique lente de ces systèmes dans le chapitre I.1, nous passons ensuite en revue les modèles théoriques existants (chapitre I.2). Dans le chapitre I.3, nous illustrons la généralité du phénomène de vieillissement en présentant brièvement comment il se manifeste dans d’autres systèmes vitreux tels que les polymères ou les verres dipolaires. Enfin, dans le chapitre I.4, nous introduisons une classe de systèmes vitreux non conventionnels constituée par des systèmes frustrés sans désordre, dont l’étude expérimentale fera l’objet de la cinquième partie de cette thèse.

Dans la deuxième partie de cette thèse (chapitres II.1 et II.2), nous présentons les techniques de cryogénie et de magnétométrie utilisées pour les mesures d’aimantation et de susceptibilité alternative à basse température.

Nous abordons ensuite dans la troisième partie les premiers résultats concernant le vieillissement dans les verres de spin. Après un bref chapitre III.1 présentant les différents échantillons verres de spin étudiés, nous décrivons dans le chapitre III.2 une analyse fine du vieillissement isotherme observé sur la susceptibilité alternative et sur l’aimantation des différents échantillons. Nous nous intéressons en particulier au comportement en lois d’échelle des relaxations de la susceptibilité alternative et de l’aimantation et testons les prédictions de deux approches théoriques générales : le modèle des pièges et celui des gouttelettes. Dans les deux chapitres suivants (III.3 et III.4), nous analysons ensuite l’effet des variations des températures sur le vieillissement des verres de spin, qui se traduit par des phénomènes remarquables de *rajeunissement* et de *mémoire*. Nous montrons que le verre de spin, en dépit du rajeunissement induit par chaque variation négative de température, est capable de garder la mémoire de plusieurs vieillissements successifs effectués pendant un refroidissement. Nous discutons les implications de cet effet de *mémoires multiples* sur la description du vieillissement en termes d’organisation des spins dans l’espace réel. Il ressort de cette analyse que l’ingrédient essentiel dans cette phénoménologie est une forte séparation des échelles de longueurs impliquées dans le vieillissement lorsque la température diminue. Dans le chapitre III.4, nous avons effectué une étude quantitative de l’effet de petites variations de température sur le vieillissement dans des échantillons d’anisotropies différentes, initialement motivée par la volonté de comparer expériences et simulations numériques. Nous trouvons que plus l’anisotropie augmente, plus la séparation des échelles de longueur avec la température est faible, rendant ainsi plus difficile la mémorisation de plusieurs vieillissements. Enfin, dans le chapitre III.5, nous présentons le résultat d’expériences destinées à tester le concept de chaos en température invoqué dans les modèles de type gouttelettes pour

expliquer les effets de rajeunissement et de mémoire. Nous soulignons le fait que ce chaos en température n'apparaît que de façon très indirecte dans les expériences et ne semble pas être un ingrédient nécessaire à l'existence d'effets de rajeunissement et de mémoire. Dans le chapitre III.6, nous présentons quelques systèmes vitreux présentant des effets de rajeunissement et de mémoire comparables à ceux rencontrés dans les verres de spin et nous terminons cette partie par une discussion générale au chapitre III.7.

La quatrième partie de cette thèse est consacrée à l'étude du vieillissement dans des ferromagnétiques désordonnés. Dans ces systèmes, qui présentent l'avantage d'être conceptuellement plus simples que les verres de spin, le vieillissement est censé être bien décrit par des processus de croissance de domaines. Nous trouvons dans nos expériences la manifestation de cette croissance des domaines ferromagnétiques, mais nous observons aussi des effets de rajeunissement et de mémoire comparables à ceux rencontrés dans les verres de spin. Nous attribuons ces effets aux reconformations des parois de domaines ferromagnétiques piégées dans le désordre local et montrons que la croissance des domaines, facilitée dans le cas d'un faible désordre, tend à faire disparaître l'effet de mémoire. Ce mécanisme de reconformation de parois permet par ailleurs d'expliquer avec succès le résultat d'expériences sur des ferroélectriques désordonnés. Il constitue une alternative intéressante aux descriptions du vieillissement dans les verres de spin en termes de croissance de domaines, dans la mesure où il ne fait pas appel au concept de chaos en température.

Enfin, dans la cinquième et dernière partie de cette thèse, nous étudions la dynamique lente de phases vitreuses rencontrées dans des systèmes frustrés sans désordre, constitués de spins d'Heisenberg en interaction antiferromagnétique sur des réseaux kagomé et pyrochlore (respectivement formés de triangles et de tétraèdres opposés par le sommet). Nous montrons l'existence de phénomènes de vieillissement qui, à température constante, sont tout à fait semblables à ceux rencontrés dans les verres de spin. L'étude détaillée de l'effet des variations de température révèle néanmoins des différences intéressantes, que nous discutons en termes de dimensionnalité des systèmes étudiés et d'une éventuelle influence de faibles perturbations (anisotropie, désordre).

Première partie

DYNAMIQUE LENTE ET VIEILLISSEMENT

1. L'EXEMPLE DES VERRES DE SPIN

Depuis leur découverte dans les années 70, les verres de spin, matériaux magnétiques désordonnés et frustrés, n'ont cessé d'attirer l'attention des physiciens. Composés de moments magnétiques ayant entre eux des interactions aléatoires, ils constituent en quelque sorte un paradigme pour l'étude des systèmes complexes en général. Dans ce chapitre, nous donnons une introduction aux propriétés expérimentales de dynamique lente des verres de spin.

1.1 *Caractéristiques générales*

Les premières études sur les verres de spin ont été réalisées principalement sur des composés intermétalliques, constitués de quelques pour cent d'atomes magnétiques (Mn , Fe , ...) dilués dans une matrice métallique non magnétique (Cu , Ag , Au , ...). Dans ce cas, la frustration provient du caractère oscillant de l'interaction R.K.K.Y. entre moments magnétiques, médiée par les électrons de conduction du métal. Toutefois, le même comportement verre de spin a été observé dans des composés isolants avec des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques contradictoires. Il semble donc que la nature microscopique ne soit pas très importante et que le comportement verre de spin apparaît dès lors qu'il existe une distribution aléatoire des interactions.

L'étude expérimentale des verres de spin a réellement débuté avec la découverte en 1972 par Cannella et Mydosh [1] d'un pic dans la dépendance en température de la susceptibilité alternative d'un alliage dilué de Fer. Cette observation laissait supposer que le désordre des interactions magnétiques, dû au caractère oscillant des interactions R.K.K.Y. entre les atomes de Fer dilués aléatoirement, n'était pas incompatible avec l'existence d'effets coopératifs à longue portée. Depuis, de nombreuses études [2, 3, 4] ont suivi et il semble maintenant bien admis, à la fois expérimentalement et théoriquement, qu'il existe une vraie transition de phase vers un nouvel état de la matière dans ces systèmes magnétiques désordonnés (tout du moins en champ magnétique nul et pour des spins d'Ising en dimension 3). Toutefois, il est difficile d'accéder aux propriétés de ce nouvel état car l'expérience montre que les verres de spin, dès lors qu'ils sont refroidis en dessous de leur température de gel, se figent dans un état hors d'équilibre.

1.1.1 Irréversibilités dans les mesures d'aimantation

L'une des premières manifestations expérimentales de la dynamique lente des verres de spin est l'existence, en dessous de la température de gel T_g , d'irréversibilités dans les mesures d'aimantation à champ faible. Ainsi, à basse température, l'aimantation obtenue lorsqu'on refroidit un échantillon verre de spin en présence d'un champ magnétique (aimantation FC pour 'Field Cooled') est différente de celle qu'on observe en refroidissant tout d'abord en présence d'un champ magnétique nul puis en appliquant le champ magnétique à basse température pour la mesure (aimantation ZFC pour 'Zero Field Cooled'). Ce comportement est illustré sur la figure 1.1 pour un échantillon verre de spin de $Cu : Mn$.

La température à laquelle apparaissent les irréversibilités, c'est-à-dire la température en dessous de laquelle les courbes d'aimantation FC et ZFC se séparent, permet de définir la température de gel T_g pour un champ magnétique H donné¹. Dans la phase verre de spin, on remarque que l'aimantation FC est à peu près indépendante de la température et évolue peu au cours du temps. Au contraire, l'aimantation ZFC augmente fortement avec la température et présente un pic caractéristique à T_g (en champ faible). De plus, elle relaxe lentement mais significativement au cours du temps vers la valeur FC à température constante.

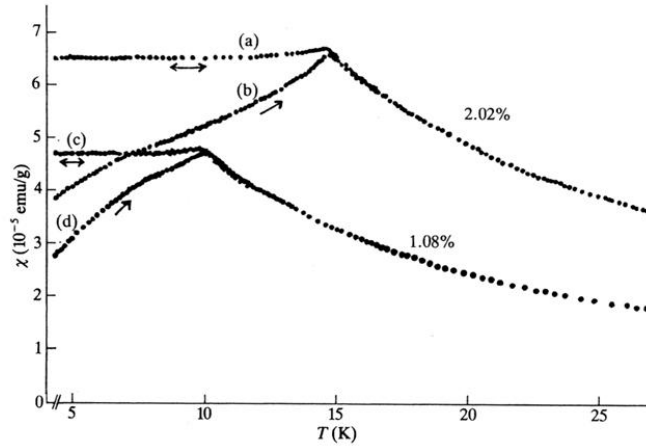


FIG. 1.1 – Aimantation Field Cooled (a,c) et Zero Field Cooled (b,d) ($\chi = M/6$ Gauss) en fonction de la température pour un échantillon verre de spin de $Cu : Mn$ (1 et 2 % at.); d'après Nagata et al. [5].

1. La température T_g à laquelle apparaissent les irréversibilités dépend du champ magnétique H et a tendance à diminuer lorsque celui-ci augmente. L'étude systématique de $T_g(H)$ permet alors de tracer des lignes d'irréversibilités dans le plan (H, T) pour le verre de spin.

1.1.2 Pic de susceptibilité alternative

Une deuxième caractéristique des verres de spin est l'existence d'un pic marqué dans la dépendance en température de la susceptibilité alternative (c'est-à-dire de la réponse à un faible champ magnétique oscillant à la fréquence ω) pour une température voisine de celle à laquelle apparaissent les irréversibilités visibles dans les mesures d'aimantation. Ce comportement est illustré sur la figure 1.2 pour un échantillon verre de spin isolant $Eu_{0.2}Sr_{0.8}S$. Un pic est observé à la fois sur la partie réelle χ' et sur la partie imaginaire χ'' de la susceptibilité alternative et est associé à un gel des processus dynamiques possédant un temps caractéristique de l'ordre de $1/\omega$. On observe alors que la position de ce pic diminue faiblement lorsque la fréquence du champ diminue et on peut définir la température de gel T_g comme l'extrapolation à fréquence nulle de la position de ce pic.

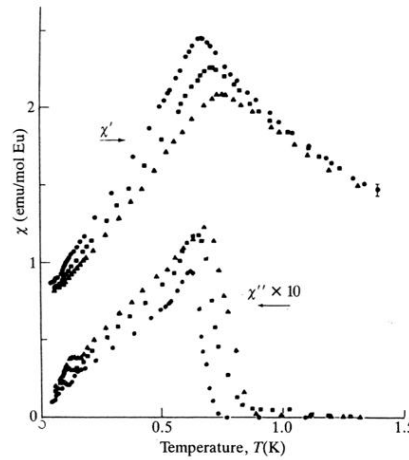


FIG. 1.2 – Dépendance en température des parties réelles χ' (en haut) et imaginaire χ'' (en bas) de la susceptibilité alternative d'un échantillon de $Eu_{0.2}Sr_{0.8}S$: cercles, 10.9 Hz; carrés, 261 Hz; triangles, 1969 Hz (champ ac appliqué $h = 0.1$ Oe); d'après Hüser et al. [6].

1.2 Evidences expérimentales du vieillissement

1.2.1 Relaxation de l'aimantation Zero Field Cooled (ZFC)

Très tôt, il fut remarqué que l'aimantation ZFC d'un verre de spin n'est pas stable au cours du temps mais relaxe lentement vers l'aimantation FC. Les premières études systématiques de cette évolution temporelle, en fonction du temps passé dans la phase verre de spin, furent réalisées par les chercheurs du groupe d'Uppsala [7] qui utilisèrent

la procédure suivante. Un échantillon verre de spin de $Cu : Mn$ 4%at. est refroidi depuis son état paramagnétique jusqu'à une température de mesure $T_m < T_g$ sous champ magnétique nul. L'échantillon est ensuite maintenu à cette température pendant un temps d'attente t_w au bout duquel un faible champ magnétique est appliqué et la réponse du verre de spin à cette variation de champ, qui est simplement l'aimantation ZFC, est mesurée en fonction du temps t compté depuis l'application du champ.

La figure 1.3 montre les relaxations de l'aimantation ZFC obtenues pour plusieurs temps d'attente t_w à la température de travail de $T_m = 23\text{ K} = 0.88\text{ T}_g$ et pour un champ magnétique de 1 Oe . Les courbes sont tracées ici en fonction du temps d'observation t . La relaxation est *lente* et *non exponentielle* (ce qui signifie qu'elle ne peut être décrite par un temps de relaxation unique), mais aussi et surtout elle est non stationnaire, c'est-à-dire qu'elle dépend non seulement du temps t mais aussi du temps t_w attendu avant l'application du champ magnétique. C'est cette dépendance en temps supplémentaire de la réponse qu'on appelle *vieillessement*. Elle reflète simplement le fait que le système n'est pas à l'équilibre au moment où l'on teste sa réponse à une perturbation.

Qualitativement, on observe que plus le temps d'attente t_w est grand, plus la relaxation est lente : autrement dit, on voit que ce vieillissement correspond à une 'rigidification' progressive du système au cours du temps. Nous verrons un peu plus tard que cette analogie mécanique prend tout son sens lorsque nous discuterons les phénomènes de vieillissement dans les autres systèmes vitreux tels que les polymères.

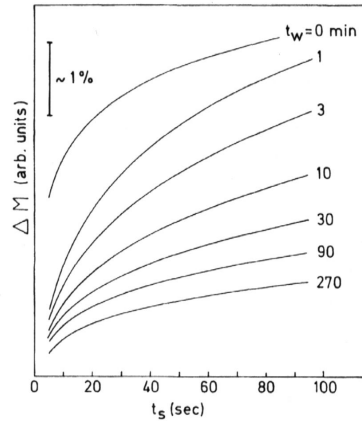


FIG. 1.3 – Relaxation de l'aimantation Zero Field Cooled d'un échantillon verre de spin métallique $Cu : Mn$ 4%at. à $23\text{ K} = 0.88\text{ T}_g$ pour différents temps d'attente t_w . Le champ utilisé est de 1 Gauss ; d'après Lundgren et al. [7].

1.2.2 Relaxation de l'aimantation thermo-rémanente (TRM)

Une autre procédure utilisée pour étudier le vieillissement, tout à fait équivalente à la mesure de la relaxation d'aimantation ZFC, consiste à utiliser la procédure miroir [8]. L'échantillon est alors refroidi depuis $T > T_g$ jusqu'à une température $T_m < T_g$ en présence d'un faible champ magnétique et il est maintenu à cette température pendant un temps d'attente t_w . Après ce temps d'attente, le champ magnétique est coupé et la relaxation de l'aimantation thermo-rémanente (TRM) est mesurée en fonction du temps.

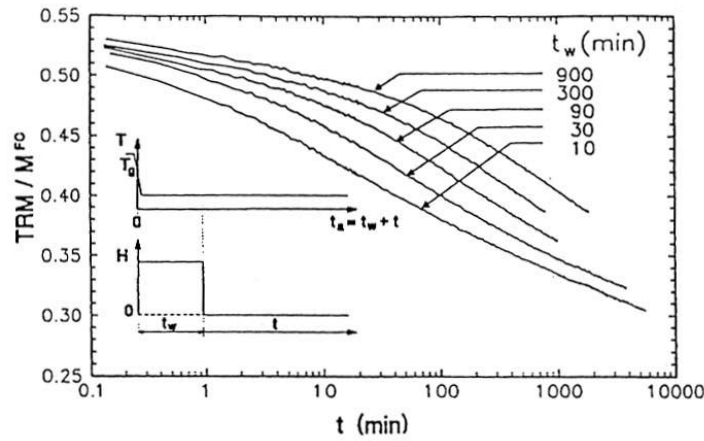


FIG. 1.4 – Relaxations de l'aimantation thermo-rémanente mesurées sur le verre de spin isolant $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ à $T = 10 \text{ K} = 0.6 T_g$, normalisées à l'aimantation Field Cooled, pour différentes valeurs du temps d'attente t_w ($H = 15 \text{ Oe}$). La procédure est schématisée dans l'insert; d'après Vincent et al. [9].

Des courbes typiques de relaxation d'aimantation thermo-rémanente, mesurées sur le verre de spin isolant $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ ($T_g = 16.7 \text{ K}$), sont présentées sur la figure 1.4 sur une échelle semi-logarithmique. Là encore, on voit que la réponse est lente, non exponentielle et dépend, de plus, fortement de t_w . L'avantage de cette représentation semi-logarithmique par rapport à celle de la figure 1.3 est qu'elle met en évidence le fait que les différentes courbes de relaxation, obtenues pour différents temps d'attente t_w , présentent un point d'inflexion au voisinage de $\log t \sim \log t_w$ où l'on observe une accélération de la dynamique de relaxation.

1.2.3 Description phénoménologique - Lois d'échelle

Ainsi, comme nous venons de le voir, la réponse (TRM ou ZFC) du verre de spin dans sa phase verre de spin à une variation de champ magnétique est lente, non exponentielle et non stationnaire. Sa description ne peut donc pas se faire au moyen d'un unique temps de relaxation τ et il est nécessaire de considérer tout un spectre large de temps de

relaxation $g_{t_w(\tau)}$ comme remarqué très tôt dans [7]. On peut alors écrire l'aimantation de façon formelle comme :

$$m(t, t_w) = \frac{M(t + t_w, t_w)}{M_{FC}} = \int_{\tau_0}^{\infty} g_{t_w}(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \quad (1.1)$$

où τ_0 est un temps microscopique généralement pris égal à 10^{-12} s. Une autre quantité intéressante pour décrire le vieillissement est le taux de relaxation $S(t)$ défini comme la dérivée logarithmique de l'aimantation :

$$S(t) = \frac{dm}{d \log t} = - \int_{\tau_0}^{\infty} g_{t_w}(\tau) \frac{t}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \approx g_{t_w}(\tau = t) \quad (1.2)$$

On s'aperçoit alors que ce taux de relaxation $S(t)$ est relié de façon particulièrement simple au spectre de temps de relaxation $g_{t_w(\tau)}$. De plus, sur cette grandeur, le point d'inflexion des courbes de relaxation d'aimantation pour $\log t \sim \log t_w$ apparaît comme un extremum sur $S(t)$ (maximum dans le cas ZFC, minimum dans le cas TRM). Le temps d'attente t_w apparaît alors comme le temps caractéristique du système.

On peut superposer assez bien différentes courbes de relaxation correspondant à différents t_w en les traçant sur un même graphe en fonction de la variable réduite t/t_w . Le vieillissement, c'est-à-dire la dépendance en t_w de la relaxation, peut alors s'interpréter comme un déplacement logarithmique du spectre de temps de relaxation du système en fonction de t_w . En fait, plusieurs travaux [10] ont permis de montrer que l'on pouvait écrire la relaxation d'aimantation comme une somme² d'une partie stationnaire $M_{eq}(t)$ et d'une partie non stationnaire $M_{ag}(t + t_w, t_w)$:

$$M(t + t_w, t_w) = M_{eq}(t) + M_{ag}(t + t_w, t_w) \quad (1.3)$$

Il est alors possible de superposer des courbes de relaxation obtenues pour différents temps d'attente t_w , après soustraction préalable des parties stationnaires, en les traçant en fonction de la variable de temps réduite $\frac{\lambda}{t_w^\mu}$ définie par :

$$\lambda(t, t_w) = \frac{t_w}{1 - \mu} \left\{ \left(1 + \frac{t}{t_w}\right)^{1-\mu} - 1 \right\} \quad (1.4)$$

où $\mu \sim 0.9$ est un exposant caractéristique. Cette variable réduite permet de prendre en compte le fait que le temps caractéristique associé aux différentes courbes de relaxation est réellement l'âge du système $t_a = t + t_w$ et non simplement le temps d'attente t_w (l'expression ci-dessus s'obtient en fait simplement en intégrant $\frac{d\lambda}{t_w^\mu} = \frac{dt}{(t+t_w)^\mu}$). On peut trouver une discussion plus détaillée de ce scaling dans [10].

2. Il existe en fait des arguments théoriques [11] en faveur d'une décomposition sous la forme d'une somme mais il est possible d'exprimer la relaxation d'aimantation comme un produit d'une partie stationnaire par une partie non stationnaire [12].

A titre d'exemple, la figure 1.5 montre le résultat de cette procédure de scaling appliquée à une série de courbes de relaxation d'aimantation thermo-rémanente mesurées sur un échantillon verre de spin $Ag : Mn_{2.6\%}$. Cette situation où l'exposant μ est inférieur à 1 est appelée sous-vieillissement (sub-aging).

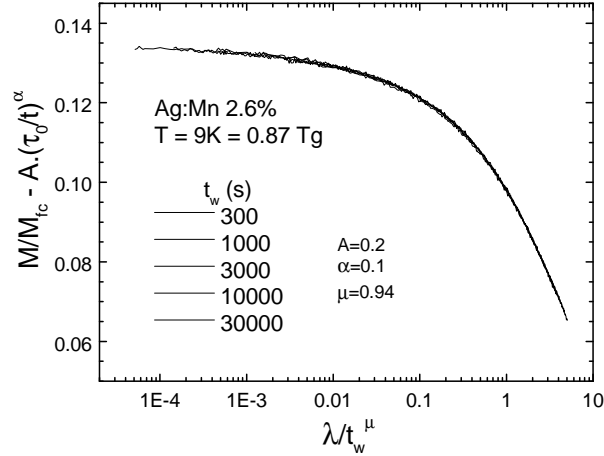


FIG. 1.5 – Courbes de relaxation d'aimantation thermo-rémanente mesurées sur le verre de spin $Ag : Mn_{2.6\%}$ à $T = 0.87 T_g$, obtenues pour 5 temps d'attente t_w différents, tracées en fonction de la variable d'échelle λ/t_w^μ après soustraction de la partie stationnaire (voir définition dans le texte) ($H = 0.1 Oe$).

1.2.4 Susceptibilité alternative et loi d'échelle en ωt

Le vieillissement dans les verres de spin est aussi visible sur la susceptibilité alternative $\chi(\omega)$. Il se manifeste alors, comme dans le cas de la relaxation d'aimantation, par une dépendance en temps supplémentaire. Ainsi, lorsqu'on mesure la susceptibilité alternative d'un échantillon verre de spin après une trempe à une température $T < T_g$, on observe une décroissance lente de cette susceptibilité en fonction du temps t_w passé dans la phase basse température. Cette relaxation, assez bien décrite par une loi de puissance, montre là encore que la dynamique du verre de spin est lente et non stationnaire, puisque qu'elle dépend de deux temps : le temps d'observation qui est ici $1/\omega$ et le temps d'attente t_w .

Remarquons que le vieillissement prend ici une forme simple puisqu'il correspond à une simple dépendance en temps de la grandeur mesurée $\chi(\omega)$ alors que, dans les mesures de relaxation d'aimantation, il se manifestait par une dépendance en t_w de la relaxation. En fait, ces deux types de mesures sont complémentaires. En effet, dans les mesures *ac*, les deux échelles de temps indépendantes sont le temps d'observation $1/\omega$ (fixé) et le temps d'attente t_w , alors qu'en *dc* ce sont t et $t + t_w$. Ainsi, en *ac* on sonde

inévitavelmente le régime des temps d'observation courts $1/\omega \ll t_w$ alors qu'en *dc* on peut accéder aux temps longs $t \sim t + t_w$.

Comme dans le cas de la relaxation d'aimantation, on peut écrire la relaxation de la susceptibilité alternative comme une somme d'une partie stationnaire $\chi_{eq}(\omega)$ et d'une partie non stationnaire $\chi_{ag}(\omega, t_w)$:

$$\chi(\omega, t_w) = \chi_{eq}(\omega) + \chi_{ag}(\omega, t_w) \quad (1.5)$$

On observe alors que la partie non stationnaire obéit à une loi d'échelle en ωt_w (qui est l'équivalent de la loi d'échelle en t/t_w approximative observée pour les relaxations d'aimantation) : cette loi d'échelle signifie simplement que plus la fréquence est basse, plus le temps pendant lequel on peut observer une relaxation significative de la susceptibilité alternative est grand. Elle est illustrée sur la figure 1.6 pour le verre de spin $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ (où t_w est noté t_a).

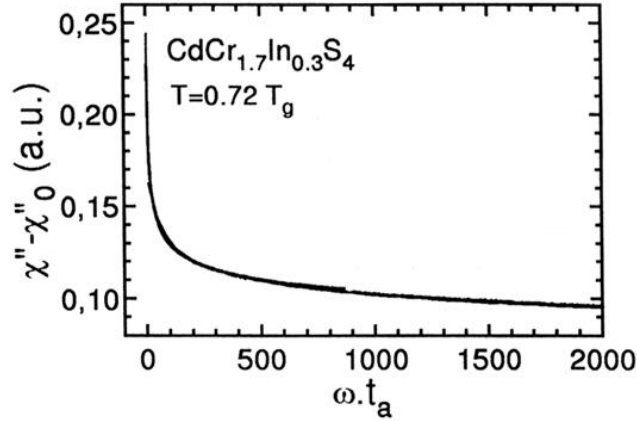


FIG. 1.6 – Relaxation de la susceptibilité hors phase $\chi''(\omega, t_a)$ en fonction de ωt_a pour l'échantillon $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. Les quatre courbes, correspondant à $\omega = 0.01, 0.03, 0.1$ et 1 Hz, ont été déplacées verticalement. t_a est le temps total écoulé depuis la trempe (âge); d'après Vincent et al. [10].

1.3 Effet des variations de température

Nous venons de voir précédemment, que le vieillissement dans les verres de spin se manifestait sous la forme d'une dynamique non stationnaire, c'est-à-dire sous la forme d'une dépendance en deux temps de la réponse du verre de spin à une variation de champ (*dc* ou *ac*). Dans le cas du vieillissement isotherme, nous avons vu aussi que l'on pouvait assez bien décrire cette dépendance en deux temps par des lois d'échelles. Nous abordons

maintenant le cas un peu plus compliqué de l'effet des variations de température sur le vieillissement.

1.3.1 Rôle de l'histoire thermique

Très tôt, la question s'est posée de savoir si l'on pouvait approcher un verre de spin un peu plus près de son équilibre à une température $T < T_g$ en le faisant vieillir à une température un peu plus élevée, près de T_g par exemple. L'expérience fut réalisée par Réfrégier *et al.* [13] qui étudièrent l'effet d'une longue attente (900 *min*) à $T = 0.96 T_g$ sur le vieillissement à $T = 0.72 T_g$ du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$. La figure 1.7 montre leur résultat. La décroissance de l'aimantation thermo-rémanente (comme celle de la susceptibilité alternative) est complètement insensible aux 900 *min* passées à $T = 0.96 T_g$. Le vieillissement à une température plus élevée $T_m + \Delta T$ n'a pas permis d'amener le système plus près de son équilibre à une température inférieure T_m . Une

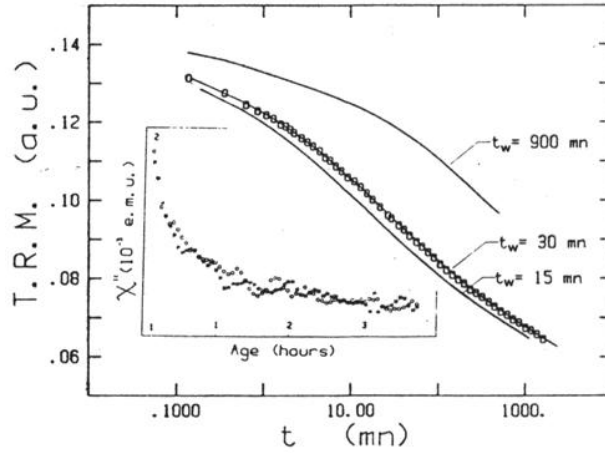


FIG. 1.7 – Effet d'une attente de 900 *min* à $0.96 T_g$ sur le vieillissement du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ ($T_g = 16.7 \text{ K}$) à $0.72 T_g$. L'insert montre une mesure de χ'' en fonction du temps écoulé depuis que l'échantillon a été refroidi à $0.72 T_g$ (en heures). Etoiles: trempe directe depuis $T > T_g$; cercles: expérience avec une attente intermédiaire à $0.96 T_g$. La figure principale montre des relaxations d'aimantation thermo-rémanente (TRM) en fonction du temps écoulé depuis la coupure du champ (en minutes). Les lignes correspondent à des relaxations isothermes de référence, obtenues pour des temps d'attente de $t_w = 15, 30$ et 900 min . La relaxation obtenue après une attente intermédiaire à $0.96 T_g$ suivie d'une attente de 30 min à $0.72 T_g$ (cercles ouverts) se superpose parfaitement à la référence correspondant à une attente simple de $t_w = 30 \text{ min}$ à $0.72 T_g$; d'après Réfrégier *et al.* [13].

autre expérience plus récente, réalisée sur le verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ dans le même état d'esprit, a permis d'apporter une information complémentaire. Dans celle-ci, on

compare la relaxation de la partie dissipative χ'' de la susceptibilité alternative à une température $T_m < T_g$, obtenue après deux histoires thermiques différentes. Dans la première, l'échantillon est trempé directement de $T > T_g$ jusqu'à T_m . Dans la seconde, il est refroidi lentement de $T > T_g$ à $T_m + \Delta T$ puis trempé de $T_m + \Delta T$ à T . Le résultat, visible sur la figure 1.8, montre clairement que les relaxations de χ'' sont là encore identiques. Ainsi, la vitesse à laquelle on franchit la température de gel T_g semble complètement irrelevante. On peut en fait montrer que cette vitesse de refroidissement n'est importante que dans le voisinage de la température à laquelle on teste la relaxation du verre de spin (dans les derniers *Kelvin*).

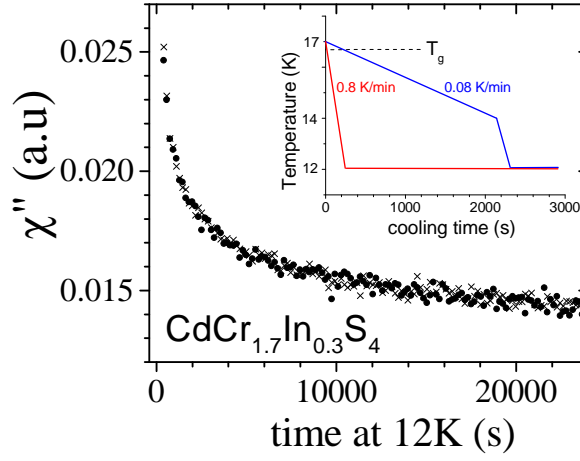


FIG. 1.8 – *Effet de la vitesse de refroidissement (procédure schématisée en insert) sur χ'' . La valeur de la vitesse de refroidissement au voisinage de T_g est complètement irrelevante pour la dynamique à basse température. Seul la vitesse de refroidissement au voisinage de la température à laquelle on étudie le vieillissement affecte la partie vieillissante de la susceptibilité.*

1.3.2 Rajeunissement et mémoire

L'une des caractéristiques les plus spectaculaires des verres de spin est observée lorsqu'on leur fait subir pendant leur vieillissement des petits cycles de température. La figure 1.9, par exemple, montre le résultat sur la susceptibilité hors phase χ'' du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ d'une expérience de cycle négatif de température. L'échantillon a été refroidi depuis $T > T_g$ jusqu'à une température $T = 12 \text{ K} < T_g$ et vieilli à cette température pendant un temps d'attente t_1 . Il a ensuite été soumis à un cycle négatif de température de durée t_2 à $T - \Delta T = 10 \text{ K}$, avant d'être ramené à T et vieilli à nouveau pendant un dernier temps t_3 .

Sur la figure, on observe que le passage de T à $T - \Delta T$ s'accompagne d'un saut de χ'' et d'une forte relance de la relaxation : c'est l'effet de *rajeunissement*. La relaxation à $T - \Delta T$ est identique à celle que l'on aurait obtenue en refroidissant directement le système depuis $T > T_g$ en accord avec le résultat des expériences des figures 1.7 et 1.8. Le point crucial dans cette expérience, cependant, est que, malgré ce fort rajeunissement, on observe, lorsque l'échantillon est réchauffé de $T - \Delta T$ à T , que la relaxation de χ'' après le cycle de température peut être mise en exacte continuité de celle qui a eu lieu avant le cycle comme si l'évolution à $T - \Delta T$ n'avait pas du tout affecté le système. C'est l'effet *mémoire*. Le paradoxe, dans cette expérience, provient bien sûr du fait que le système a effectivement évolué pendant le cycle à $T - \Delta T$ (relaxation de χ''). L'effet de mémoire serait en effet trivial si aucune évolution n'était observée à $T - \Delta T$, puisqu'on pourrait dire alors que le système est complètement gelé à plus basse température et que toutes les grandeurs physiques retrouvent leurs valeurs précédentes lorsqu'on réchauffe.

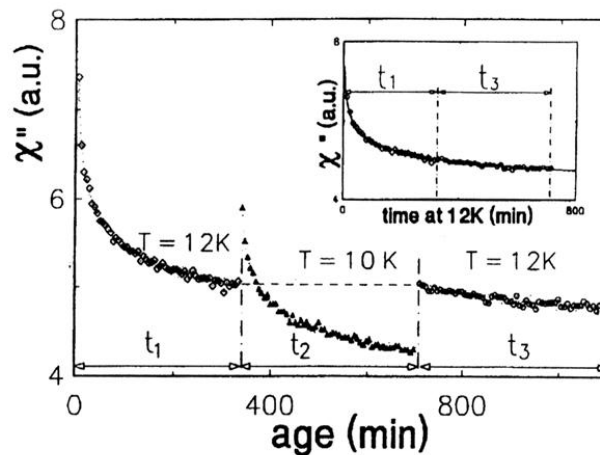


FIG. 1.9 – Effet d'un cycle négatif de température $T \rightarrow T - \Delta T \rightarrow T$ à $T = 12 \text{ K} = 0.72 T_g$ pour $\Delta T = 2 \text{ K}$ sur la susceptibilité hors phase du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ (0.01 Hz); d'après Vincent et al. [14].

Une autre expérience plus récente [15] a permis de mettre en évidence encore plus clairement ces effets de rajeunissement et de mémoire. L'idée consiste à observer l'effet des variations de température non plus sur la dépendance en temps de la susceptibilité alternative, mais sur sa dépendance en température. Dans celle-ci, l'échantillon, le verre de spin $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, est refroidi lentement de $T > T_g$ jusqu'à une température $T_1 = 12\text{ K} < T_g$ à laquelle on le laisse vieillir pendant un temps d'attente $t_{w1} = 7\text{ h}$. Le refroidissement est ensuite repris jusqu'à une seconde température $T_2 = 9\text{ K}$ à laquelle l'échantillon est vieilli pendant un temps $t_{w2} = 40\text{ h}$. Le refroidissement est enfin repris jusqu'à une température limite puis l'échantillon est réchauffé à la même vitesse que lors du refroidissement jusqu'à $T > T_g$. Dans un deuxième temps et à titre de comparaison, on répète l'expérience, mais cette fois-ci sans s'arrêter à T_1 et T_2 , afin d'obtenir des courbes de référence de refroidissement et de réchauffement.

Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 1.10. A chaque arrêt en température, on observe le vieillissement isotherme de l'échantillon qui se manifeste par une relaxation importante vers le bas de χ'' au cours du temps (diamants ouverts). Lorsque le refroidissement reprend, χ'' augmente rapidement et rejoint la courbe de référence : c'est l'effet de rajeunissement. On voit que le vieillissement à T_1 et T_2 ne semble pas du tout affecter la dynamique du système à des températures inférieures et on a l'impression que l'échantillon oublie le temps passé à T_1 et T_2 . Pourtant, lorsque l'échantillon est réchauffé (cercles pleins), χ'' s'écarte de la courbe de référence aux voisinages de T_1 et T_2 et présente des creux caractéristiques à ces températures qui montrent que l'échantillon a en fait gardé la mémoire des vieillissements effectués pendant le refroidissement.

1.4 Effet des variations de champ magnétique

Dans la section précédente, nous avons présenté quelques résultats d'expériences réalisées dans le but de tester l'effet des variations de température sur le vieillissement. L'effet des variations de champ magnétique sur le vieillissement a aussi donné lieu à un certain nombre d'études [16, 17, 18, 19] que nous présentons brièvement maintenant.

Comme dans le cas des variations de température, une procédure simple, permettant d'étudier quantitativement l'effet d'une variation de champ magnétique sur le vieillissement d'un verre de spin, consiste à lui faire subir un cycle de champ magnétique. La figure 1.11 montre le résultat sur la susceptibilité alternative d'une telle expérience de cycle de champ réalisée sur le verre de spin $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$. L'échantillon a été trempé sous champ statique nul depuis $T > T_g$ jusqu'à une température $T_m = 12\text{ K} = 0.7 T_g$ à laquelle il a été vieilli pendant un temps $t_{w1} = 350\text{ min}$. Un champ statique H est ensuite appliqué pendant $t_{w2} = 350\text{ min}$ puis coupé et l'échantillon a été à nouveau vieilli sous champ statique nul pendant un temps $t_{w3} = 350\text{ min}$.

La figure montre clairement que chaque variation de champ magnétique, quel que

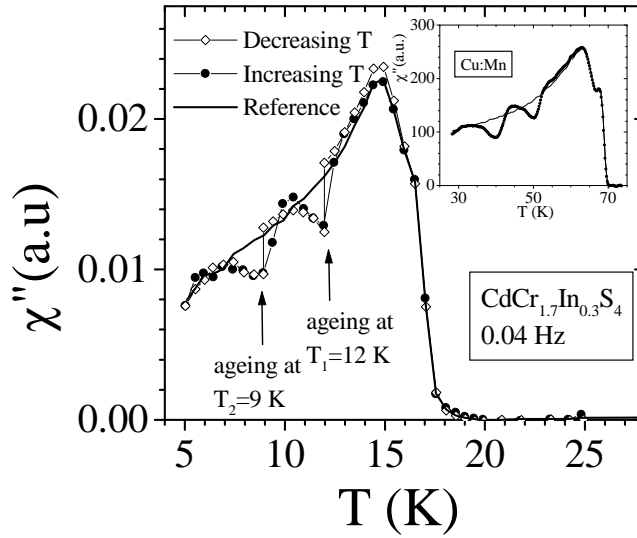


FIG. 1.10 – Effets de rajeunissement et de mémoire sur la susceptibilité hors phase χ'' du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ ($T_g = 16.7$ K). La ligne en trait plein est mesurée en chauffant l'échantillon à une vitesse constante de 0.01 K/min après l'avoir préalablement refroidi à la même vitesse jusqu'à 5 K (courbe de référence). Symboles ouverts : la mesure est réalisée en refroidissant à la même vitesse à l'exception d'un arrêt à 12 K pendant 7 h et de 40 h à 9 K, pour laisser le système vieillir. Après cet arrêt, le refroidissement est repris jusqu'à 5 K : après chaque vieillissement, χ'' rejoint rapidement la courbe de référence (rajeunissement). Symboles pleins : après cette procédure de refroidissement, χ'' est mesuré en réchauffant à la même vitesse et montre des creux à 12 K et 9 K. L'insert montre le résultat d'une expérience similaire réalisée sur un verre de spin métallique Cu : Mn; d'après Jonason et al. [15].

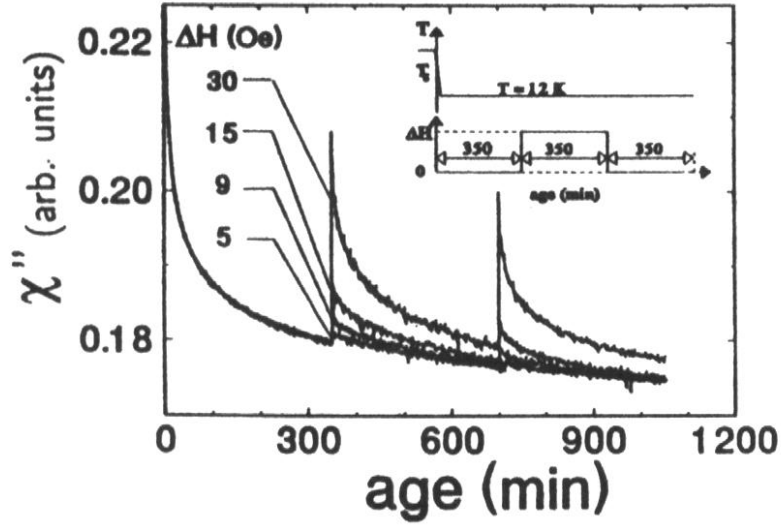


FIG. 1.11 – Effet d'un cycle de champ magnétique sur la susceptibilité hors phase χ'' du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ ($T_g = 16.7$ K). La procédure est rappelée en insert; d'après Lefloch et al. [17].

soit son signe, produit un saut de χ'' et une relance de la relaxation. Il s'agit là d'un exemple de rajeunissement induit par une variation de champ, semblable à celui observé après une variation négative de température. Plus l'amplitude du champ statique est grande, plus le rajeunissement est important. L'effet des variations de champ sur le vieillissement est donc ici très proche de celui des variations de température.

2. APPROCHES THÉORIQUES

Après cette introduction expérimentale aux propriétés de dynamique lente et de vieillissement des verres de spin, nous abordons maintenant un chapitre plus théorique dans lequel nous donnons une brève description des modèles utilisés pour rendre compte des résultats expérimentaux. Il existe aujourd'hui une littérature abondante sur le sujet et il n'est bien sûr pas possible de faire ici une revue exhaustive et détaillée de l'ensemble des modèles. Aussi, nous renvoyons le lecteur plus intéressé par les détails aux excellentes revues existantes [2, 3, 4]. Nous commençons par décrire quelques modèles microscopiques de verre de spin, puis nous développons plus les modèles phénoménologiques et enfin nous discutons l'apport des simulations numériques dans l'étude du vieillissement.

2.1 Modèles microscopiques

La première catégorie de modèles de verres de spin est celle des modèles microscopiques. Ceux-ci partent d'un hamiltonien général et tentent de déterminer les différentes grandeurs physiques attachées au système en utilisant les méthodes traditionnelles de la physique statistique.

2.1.1 Le modèle d'Edwards et Anderson

Historiquement, le premier modèle microscopique de verre de spin fut introduit en 1975 par Edwards et Anderson (EA) [20]. Il est défini par l'hamiltonien :

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j \quad (2.1)$$

où les J_{ij} sont des variables aléatoires gaussiennes ou bimodales, les S_i des spins d'Ising ± 1 et $\langle i,j \rangle$ représente une somme sur les premiers voisins sur un réseau cubique à trois dimensions (il s'agit donc d'un modèle courte portée). Pour décrire la phase gelée, Edwards et Anderson proposent le paramètre d'ordre suivant :

$$q_{EA} = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} [\langle S_i(0) S_i(t) \rangle]_{av} \quad (2.2)$$

où $\langle . \rangle$ est la moyenne d'ensemble et $[\cdot]_{av}$ la moyenne sur le désordre.

Malheureusement, il est très difficile d'obtenir des résultats analytiques pour la statique comme pour la dynamique de ce modèle et même aujourd'hui la majorité des résultats concernant ce modèle proviennent des simulations numériques [21].

2.1.2 Le modèle de Sherrington et Kirkpatrick et la solution de Parisi

L'extension champ moyen du modèle d'Edwards et Anderson, apparue à peu près au même moment, est due à Sherrington et Kirkpatrick (SK) [22]. Elle correspond aux mêmes interactions que dans (2.1) mais cette fois-ci la sommation est étendue à toutes les paires de spins dans le système (chaque spin interagit avec l'ensemble des autres spins du système), ce qui lui donne son 'caractère champ moyen'. La première solution de ce modèle comportant un problème d'entropie négative à température nulle [23], il fallut attendre 1979 pour qu'émerge la solution de Parisi du modèle SK [24, 25, 26], correspondant à une brisure infinie de la symétrie des répliques.

Brièvement, ce qui ressort de la construction de Parisi correspondant à une brisure infinie de la symétrie des répliques est l'existence d'un grand nombre d'états purs, correspondant à des configurations d'énergies voisines, qui diffèrent par le retournement d'une fraction finie du nombre total des spins. Pour caractériser la similitude entre les différents états purs, on utilise une grandeur q appelée recouvrement qui s'écrit pour deux configurations α et β

$$q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N m_i^\alpha m_i^\beta \quad (2.3)$$

où m_i^α et m_i^β sont les aimantations moyennes au site i dans les configurations α et β . Lorsque les deux états α et β sont identiques, leur recouvrement est maximal $q_{\alpha\alpha} = q_{\max} = q_{EA}$ et on parle alors d'auto-recouvrement.

Le paramètre d'ordre de ce modèle est la *fonction de Parisi* $P(q)$ qui correspond à la distribution de probabilité des recouvrements q

$$P(q) = \sum_{\alpha,\beta} w_\alpha w_\beta \delta(q - q_{\alpha\beta}) \quad (2.4)$$

où w_α est le poids statistique d'un état α . On utilise aussi souvent la fonction $X(q)$ qui correspond à la fonction de répartition des recouvrements q . On a alors la relation suivante entre ces deux grandeurs,

$$x(q) = \int_0^q P(q) dq \quad (2.5)$$

Ultramétrie et hiérarchie

Un des résultats importants de la solution de Parisi est l'existence d'une structure ultramétrique pour l'ensemble des états purs. En effet, si l'on considère trois états α, β

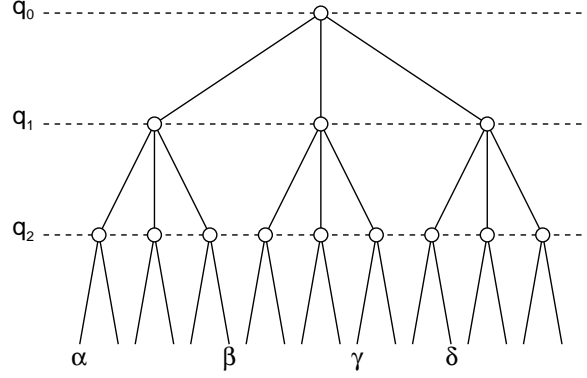


FIG. 2.1 – Représentation schématique sous forme d'arbre de l'organisation ultramétrique des états purs du verre de spin en fonction de leur recouvrement. Les états purs sont situés en bas de l'arbre.

et γ pris au hasard, la probabilité pour que ces états aient des recouvrements mutuels $q_{\alpha\beta} = q_1$, $q_{\alpha\gamma} = q_2$ et $q_{\beta\gamma} = q_3$, est non nulle si et seulement si les trois états sont tels que : $q_1 \geq q_2 = q_3$. L'espace des états purs est donc ultramétrique.

A partir du recouvrement $q_{\alpha\beta}$ mesurant la similitude entre deux états α et β , on peut alors définir une distance dans l'espace des phases caractérisant l'éloignement entre ces deux états. On définit ainsi la distance de Hamming entre deux configurations α et β

$$d_{\alpha\beta}^2 = \frac{1}{2} \cdot (q_{EA} - q_{\alpha\beta}) \quad (2.6)$$

Avec cette définition, lorsque deux états sont identiques ($\alpha = \beta$), leur distance est nulle, tandis que lorsque ces deux états ont un recouvrement nul ($q_{\alpha\beta} = 0$), la distance est maximale.

En termes de distance, l'ultramétrie correspond simplement à

$$d_{\alpha\beta}^2 \leq \max(d_{\alpha\gamma}^2, d_{\beta\gamma}^2) \quad (2.7)$$

On peut alors se représenter facilement l'espace des phases ultramétrique à l'aide d'un arbre hiérarchique (figure 2.1). Dans cette image, les états purs sont situés aux extrémités de l'arbre qui se développe en fonction du recouvrement q . L'ancêtre commun à deux états se trouve à un niveau qui correspond au recouvrement entre ces deux états.

2.1.3 Le vieillissement en champ moyen

Alors que la solution statique du modèle SK est apparue au début des années 80, il a fallu attendre encore dix ans pour voir naître la solution dynamique [27] faisant

apparaître clairement le phénomène de vieillissement. Partant de l'hamiltonien microscopique, il est possible, moyennant le choix d'une dynamique microscopique, d'obtenir à la limite thermodynamique des équations dynamiques exactes impliquant uniquement la fonction de corrélation spin-spin $C(t + t_w, t_w)$ et sa fonction de réponse associée $R(t + t_w, t_w)$ définies par

$$C(t + t_w, t_w) = \frac{1}{N} \sum_i \overline{\langle S_i(t + t_w) S_i(t_w) \rangle} \quad (2.8)$$

$$R(t + t_w, t_w) = \frac{1}{N} \sum_i \left. \frac{\delta \langle S_i(t + t_w) \rangle}{\delta h_i(t_w)} \right|_{h=0} \quad (2.9)$$

où la barre représente une moyenne sur les différentes réalisations du désordre et $\langle . \rangle$ une moyenne sur celles du bruit thermique.

La solution asymptotique de ces équations [27] montre alors l'existence d'une transition dynamique pour $T = T_c$. Dans la phase basse température, les fonctions de corrélation et de réponse cessent d'être stationnaires et montrent du vieillissement. Elles peuvent être décomposées additivement en partie stationnaire $C_{eq}(t)$ (resp. $R_{eq}(t)$) et partie non stationnaire $C_{ag}(t + t_w, t_w)$ (resp. $R_{ag}(t + t_w, t_w)$) :

$$C(t + t_w, t_w) = C_{st}(t) + C_{ag}(t + t_w, t_w) \quad (2.10)$$

$$R(t + t_w, t_w) = R_{st}(t) + R_{ag}(t + t_w, t_w) \quad (2.11)$$

La spécificité du modèle SK par rapport à d'autres modèles de verre de spin en champ moyen, comme les modèles p -spin par exemple, est l'existence dans la solution dynamique d'une infinité d'échelles de temps caractéristiques extrêmement séparées. La séparation des échelles de temps peut se comprendre de la façon suivante : si le système a besoin d'un temps t pour faire décroître sa corrélation de q à $q + \epsilon$, il lui faudra pour passer de $q + \epsilon$ à $q + 2\epsilon$ un temps $t' \gg t$. Il est alors possible d'écrire

$$C_{ag}(t + t_w, t_w) = \sum_i C_i \left(\frac{h_i(t + t_w)}{h_i(t_w)} \right) \quad (2.12)$$

Une autre particularité de la solution dynamique du modèle SK est l'existence d'une violation non triviale du théorème de fluctuation-dissipation, reliant pour un système à l'équilibre la fonction de corrélation à la fonction de réponse. Pour un système hors d'équilibre, celui-ci prend alors la forme généralisée suivante,

$$R_{ag}(t, t_w) = \frac{X(t, t_w)}{T} \frac{\partial C_{ag}(t, t_w)}{\partial t_w} \quad (2.13)$$

où $X(t, t_w)$, appelé rapport de fluctuation-dissipation, caractérise le type de violation (en l'absence de violation $X = 1$) et est le sujet d'un grand nombre de travaux à la fois théoriques et expérimentaux [28, 29]. En particulier, des prévisions théoriques [21]

suggèrent dans la limite asymptotique $t, t_w \rightarrow \infty$ que cette fonction ne dépend des temps que par l'intermédiaire de la fonction de corrélation, c'est-à-dire $X(t, t_w) = X(C(t, t_w))$ et qu'il existe un lien entre statique et dynamique permettant d'identifier le $X(C)$ dynamique au $x(q)$ statique, c'est-à-dire à la fonction de répartition des recouvrements q entre les différents états purs.

2.2 Modèles phénoménologiques

A côté des modèles microscopiques, présentés précédemment, s'est développé, pour rendre compte plus directement des phénomènes de dynamique lente observés dans les verres de spin et dans les systèmes vitreux en général, un grand nombre de modèles phénoménologiques que l'on peut regrouper en deux catégories. Les premiers, d'inspiration champ moyen et couramment appelés *modèles dans l'espace des phases*, s'attachent à décrire la dynamique hors équilibre comme une exploration lente et progressive d'un paysage d'énergie complexe, constitué d'un grand nombre d'états métastables (vallées) séparés par des barrières d'énergie de toutes tailles. Les seconds modèles appelés *théories d'échelle*, sont issus d'une approche plus classique, qui s'inspire du ferromagnétisme, et décrivent le vieillissement comme une mise en ordre progressive impliquant des processus de type croissance de domaines.

2.2.1 Modèles dans l'espace des phases

Modèles de pièges (*Trap Model*)

Il s'agit d'une approche d'inspiration champ moyen développée par Bouchaud et Dean [11, 30] d'une portée très générale dans lequel le vieillissement se produit naturellement dans une situation de *brisure faible d'ergodicité*, qui correspond à une impossibilité statistique pour un système de réaliser des taux d'occupation d'équilibre entre les différents états métastables.

Dans sa version la plus simple (le modèle des pièges simple), le vieillissement est décrit comme une marche aléatoire dans une collection de pièges équi-accessibles avec des temps de piégeage τ . A chaque piège sont associées une aimantation M fixe et une susceptibilité alternative $\chi_\tau(\omega)$. Les propriétés d'un échantillon réel sont alors obtenues en moyennant sur un ensemble de sous-systèmes décorrés. Le lien avec la solution champ moyen de Parisi correspond ici au choix particulier d'une distribution exponentielle pour les profondeurs de pièges [4]. Pour des processus thermiquement activés, ceci conduit à la distribution suivante pour les temps de piégeage

$$\psi(\tau) = \frac{x\tau_0^x}{\tau^{1+x}} \quad \text{pour } \tau \gg \tau_0 \quad (2.14)$$

où x est un exposant dépendant de la température décrivant la structure de l'espace des phases. Le point crucial est que $x < 1$ dans la phase verre de spin. Par conséquent, la valeur moyenne de $\psi(\tau)$ diverge et le temps moyen nécessaire pour explorer l'ensemble des pièges (et atteindre l'ergodicité) est infini. Ce scénario est appelé *brisure faible d'ergodicité* dans le sens où l'équilibre n'est jamais réalisé mais le système ne reste jamais piégé dans une région finie de l'espace des phases, ce qui conduit donc à une fonction de corrélation nulle asymptotiquement. Il s'agit là d'une situation très différente

de la brisure d'ergodicité usuelle où le système peut atteindre assez rapidement une configuration d'équilibre mais reste piégé dans une certaine région de l'espace des phases.

Puisque $x < 1$, la distribution des pièges est très large. Après une marche aléatoire pendant un temps t_w , le système a visité un grand nombre de pièges de courte durée de vie mais en un laps de temps relativement court en comparaison de t_w . Une des propriétés générales de ces distributions larges est que les contributions les plus importantes proviennent des événements les plus grands, bien qu'ils soient rares. En conséquence, après un temps t_w , le système a la plus grande probabilité de se trouver dans un piège de temps caractéristique de l'ordre de t_w . Si un champ magnétique est varié à cet instant, la plupart des sous-systèmes auront donc besoin d'un temps de l'ordre de t_w avant de pouvoir changer leur aimantation.

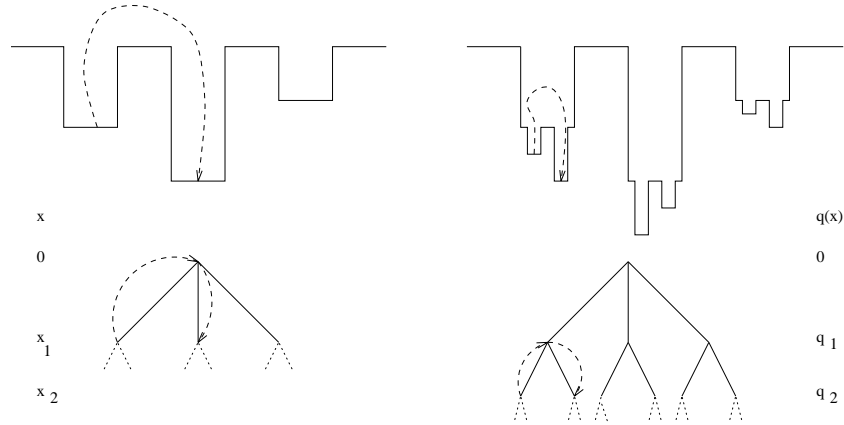


FIG. 2.2 – Représentation schématique du paysage d'espace des phases d'un arbre à un niveau et d'un arbre à plusieurs niveaux; d'après Bouchaud et al. [30].

Ce modèle, se basant sur une description statistique de l'espace des états métastables, permet de rendre compte du phénomène de vieillissement observé expérimentalement dans les relaxations d'aimantation et sur la susceptibilité alternative. En particulier, il explique très bien les lois d'échelles en t/t_w et ωt_w qui y apparaissent naturellement. Cependant, dans sa forme simple, il ne permet pourtant pas d'expliquer les effets de rajeunissement et de mémoire observés dans les expériences où l'on fait subir des variations de température à un verre de spin pendant son vieillissement, ni par ailleurs l'existence d'une partie stationnaire. Pour rendre compte de ces aspects particuliers du vieillissement, une version plus élaborée a été développée [30] dans laquelle les états métastables du verre de spin (les pièges) sont organisés hiérarchiquement, sur un arbre, en fonction de la température (partie droite de la figure 2.2). Il s'agit là en quelque sorte

d'une image de pièges dans les pièges dans les pièges... A chaque niveau n de l'arbre est associé un exposant $x_n = T/T_c(n)$ pour la distribution des temps de piégeage. La température de transition verre de spin correspond alors à la température à laquelle le niveau le plus élevé de l'arbre est mis hors d'équilibre mais à mesure que la température diminue, il se produit toute une série de transitions de phase à $T_c(n)$ correspondant à une dynamique hors d'équilibre dans des pièges de plus en plus profonds. Dans cette extension du modèle de piège simple, les niveaux tels $x_n > 1$ sont 'équilibrés' et donnent une réponse stationnaire tandis que ceux tels que $x_n < 1$ sont 'hors d'équilibre'. Lorsque la température diminue le niveau correspondant à $x_n \sim 1$ ($x < 1$), qui est responsable de l'essentiel de la dynamique hors équilibre, diminue.

2.2.2 Théories d'échelles

Le modèle des gouttelettes (Droplet Model)

Une image très différente de la précédente est celle du modèle des gouttelettes de Fisher et Huse [31, 32, 33] dans laquelle on suppose qu'à $T < T_c$, il n'existe que deux états purs Γ et $\bar{\Gamma}$, reliés par la symétrie de retournement global des spins, en analogie avec les états *up* et *down* d'un ferromagnétique de type Ising. Il est supposé de plus que les excitations de faible énergie de taille L par rapport au fondamental, qui jouent un rôle fondamental dans ce modèle, sont des amas compacts de spins, appelés gouttelettes (*droplet*), contenant L^d spins, où d est la dimension d'espace. A cause de la frustration, leur surface est fractale et contient L^{d_s} spins ($d-1 < d_s < d$).

La distribution des énergies libres de ces excitations est large et l'énergie libre typique associée à une gouttelette de taille L est

$$F_L \sim \Upsilon.L^\theta \quad \text{avec } \theta \leq \frac{d-1}{2} \quad (2.15)$$

où Υ tient lieu d'une rigidité qui dépend de T et s'annule à T_g et θ est un exposant appelé *exposant de rigidité*.

A basse température, la dynamique est alors dominée par les gouttelettes thermiquement actives, c'est-à-dire celles dont l'énergie libre est de l'ordre de $k_B T$. Le passage d'une configuration métastable à une autre se fait par franchissement de barrières d'énergie libre de hauteur B_L correspondant au retournement de ces gouttelettes et l'on écrit

$$B_L \sim \Delta.L^\psi \quad \text{avec } \theta \leq \psi \leq d-1 \quad (2.16)$$

où ψ est un second exposant appelé *exposant de barrière* et $\Delta(T)$ un facteur d'échelle dépendant de la température et s'annulant à T_g .

Dans ce modèle, le vieillissement observé après une trempe dans la phase verre de spin est alors interprété en termes de croissance de domaines de spins corrélés avec l'âge

du système t_w , dont la taille typique s'écrit

$$R(t_w) \sim \left(\frac{T}{\Delta(T)} \ln \left(\frac{t_w}{\tau_0} \right) \right)^{\frac{1}{\psi}} \quad (2.17)$$

où τ_0 est un temps microscopique.

La réponse du système à une variation de champ au temps t_w va donc consister en une polarisation de gouttelettes de taille $L(t)$ où t est le temps compté depuis cette variation et

$$L(t) \sim \left(\frac{T}{\Delta(T)} \ln \left(\frac{t}{\tau_0} \right) \right)^{\frac{1}{\psi}} \quad (2.18)$$

Pour des temps d'observation courts $t \ll t_w$, $L(t) \ll R(t + t_w)$ et on sonde principalement la dynamique à l'intérieur des domaines de taille $R(t + t_w)$ et on observe une réponse de quasi-équilibre. Au contraire, pour des temps plus longs $t \gg t_w$, les gouttelettes actives ont des tailles comparables à celles des domaines $L(t) \sim R(t + t_w)$, et on observe alors pleinement le régime hors d'équilibre correspondant à la croissance de ces domaines.

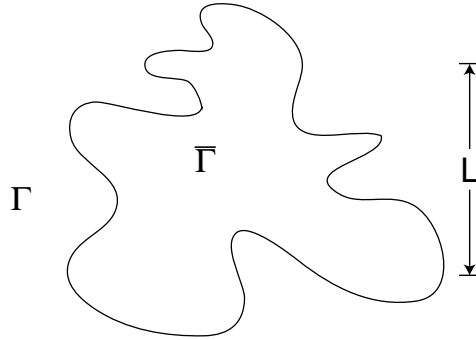


FIG. 2.3 – Représentation schématique d'une gouttelette de taille L dans le modèle des gouttelettes: à l'intérieur de la gouttelette, les spins sont dans l'état fondamental $\bar{\Gamma}$ symétrique par retournement de tous les spins de l'état Γ .

Chaos en température et longueur de recouvrement

Un ingrédient important contenu dans le modèle des gouttelettes et mis en lumière par Bray et Moore [34] est la fragilité de la phase verre de spin vis-à-vis à une variation de température aussi appelée 'chaos en température'. En effet, si l'on considère la configuration d'équilibre à une température $T < T_g$ et celle correspondant à une température

$T \pm \Delta T$, on peut alors montrer [34] que les corrélations entre ces deux états d'équilibre ne sont semblables que jusqu'à une certaine longueur $L_{\Delta T}$ appelée 'longueur de recouvrement' entre ces deux états. Il a alors prédit que cette longueur $L_{\Delta T}$ décroît rapidement lorsque ΔT augmente si bien que pour des ΔT importants, les états d'équilibre à T et $T \pm \Delta T$ deviennent complètement décorrélés. L'expression de cette longueur est la suivante

$$L_{\Delta T} \sim (\Delta T)^{-\frac{2}{d_s - 2\theta}} \quad (2.19)$$

Ce scénario de chaos en température statique peut être considéré comme étant à l'origine des phénomènes dynamiques observés dans les expériences dans lesquelles on fait subir des variations de température à un verre de spin pendant son vieillissement. Prenons par exemple le cas d'une expérience typique de cycle négatif de température, comme celle présentée sur la figure 1.9. On trempe un échantillon verre de spin à une température $T < T_g$ et on le laisse vieillir pendant un temps d'attente t_{w1} avant de réduire la température de ΔT pendant un temps t_{w2} . Si ΔT est suffisamment grand de sorte que $L_{\Delta T} \ll R(t_{w1})$, alors on s'attend à ce que les corrélations recommencent à croître à partir de cette longueur $L_{\Delta T}$. On explique ainsi la relance de la dissipation observée expérimentalement au passage de T à $T - \Delta T$. Par contre, la longueur de recouvrement ne dépendant que de l'amplitude de la variation de température ΔT et non de son signe, on attendrait aussi une relance de la dissipation lorsque l'échantillon est réchauffé de $T - \Delta T$ à T . On comprend alors mal l'effet de mémoire observé au retour du cycle de température.

Cette question du chaos en température, absente dans les modèles de pièges par exemple, est encore à l'heure actuelle le sujet de nombreux débats et sera discutée plus loin lorsque nous aborderons la troisième partie.

Domaines dynamiques et clusters fractals

D'autres modèles ont été développés pour expliquer le phénomène de vieillissement dans les verres de spin, en se basant comme dans le cas des gouttelettes sur des hypothèses d'échelle. Mentionnons ici le modèle des domaines dynamiques de Koper et Hilhorst [35] dans lequel le verre de spin, à une température T et sous un champ magnétique H donnés, est décrit comme une collection de domaines (T, H) dont la taille typique croît lentement comme une loi de puissance du temps. Cette croissance de domaines permet de rendre compte, là aussi, du vieillissement isotherme. Cependant, ce modèle qui intègre, comme le modèle des gouttelettes, les notions de chaos en température et de longueur de recouvrement, présente les mêmes difficultés lorsqu'il s'agit de décrire l'effet des variations de température sur le vieillissement.

Un autre modèle 'dans l'espace réel' qui mérite aussi d'être mentionné ici est celui des clusters fractals [36, 37, 38], généralisé au cas $T < T_g$. Il s'agit d'une extension en dessous de T_g du modèle original, utilisé pour décrire le comportement critique des verres

de spin au-dessus de T_g . Dans ce modèle, on suppose que les propriétés dynamiques du verre de spin peuvent être décrites en termes de processus d'agrégation-fragmentation d'une collection d'amas de spins, possédant une géométrie fractale, coexistant avec un amas infini gelé. L'un des grands avantages de cette image est la possibilité *a priori* de faire croître des structures imbriquées à des échelles de longueur différentes à différentes températures. Cette hypothèse supplémentaire plus complexe pourrait permettre d'expliquer les effets de rajeunissement et mémoire. Toutefois, les développements actuels de ce modèle ne permettent pas encore une comparaison directe avec les expériences.

2.3 Simulations numériques

L'approche analytique ne permettant pas de résoudre le modèle *a priori* le plus réaliste de verre de spin, c'est-à-dire le modèle d'Edwards Anderson en dimension 3, les simulations numériques se sont révélées être un outil précieux pour tester les prédictions différentes provenant des images champ moyen et gouttelettes. En particulier, elles possèdent l'avantage par rapport aux expériences, de permettre le calcul de n'importe quelle grandeur physique attachée au système. Leur inconvénient, en contrepartie, est la relativement petite gamme de tailles et de temps accessibles ($N \sim 10^5$ et $t \sim 10^6$ MCS) par rapport des expériences ($N \sim 10^{23}$ et $t \sim 10^{16} \tau_0$) qui rendent les comparaisons un peu délicates.

Vieillissement et croissance d'une longueur de cohérence

Après les premières simulations destinées à tester l'existence d'une transition verre de spin à température finie et à déterminer des exposants critiques associés, l'étape suivante fut la mise en évidence et la caractérisation dans le modèle d'Edwards et Anderson par plusieurs groupes [39, 40], du vieillissement isotherme de la fonction de corrélation $C(t + t_w, t_w)$ et de la fonction de réponse $R(t + t_w, t_w)$ [39, 40] après une trempe depuis $T > T_c$. Les différents résultats obtenus sont compatibles avec les expériences et montrent clairement l'existence d'un régime stationnaire à temps courts $t \ll t_w$ suivi d'un régime vieillissant non stationnaire à temps plus longs $t \gg t_w$ bien décrit par une loi d'échelle en t/t_w . Les comportements de la corrélation et de la réponse dans ces deux régimes sont alors bien décrits par des lois de puissance du temps [39, 40].

Des études plus approfondies impliquant des fonctions de corrélation entre deux répliques du même système ont permis de relier ce vieillissement à la croissance d'une longueur de cohérence $\xi(t)$ (parfois appelée 'longueur de corrélation dynamique') caractérisant la mise en ordre progressive du système. Là encore, cette croissance semble assez bien décrite dans les gammes de temps et de température explorées par une loi de puissance

$$\xi(t_w) \sim t_w^{1/z} \quad \text{avec } 1/z \sim 0.15 \, T/T_c \quad (2.20)$$

Effet des variations de température

Plusieurs groupes [41, 42, 43] se sont récemment attachés à reproduire numériquement les procédures expérimentales utilisées pour étudier l'effet de perturbation en température sur le vieillissement. Certains des résultats sont reproduits sur la figure 2.4. Par exemple, sur la figure de gauche, on observe le résultat d'une simulation numérique de cycle négatif de température sur un verre de spin Edwards Anderson 3d. Le système est trempé initialement de $T > T_c$ jusqu'à T_1 , vieilli à cette température pendant un temps t_{w1} , refroidi de T_1 à $T_2 < T_1$ et vieilli à cette nouvelle température pendant un temps t_{w2} puis réchauffé à T_1 et vieilli à nouveau pendant un temps t_3 . Tout au long de cette histoire thermique, la susceptibilité alternative est calculée. Juste après la trempe, on observe une relaxation importante de χ due au vieillissement. Lorsqu'on passe de T_1 à T_2 , contrairement aux expériences, on n'observe pas l'effet de rajeunissement correspondant à un saut de susceptibilité, ni de forte relance de la relaxation. De même au retour à T_1 , la susceptibilité reprend sa relaxation à partir d'un niveau plus faible que celui atteint juste avant le cycle, montrant l'existence d'une contribution effective du vieillissement à T_2 sur le vieillissement à T_1 . Il n'y a pas d'effet de mémoire au sens strict du terme.

La figure de droite montre le résultat d'une autre simulation numérique dont le but était de tester d'éventuels effets de rajeunissement et de mémoire sur la dépendance en température de la partie hors phase de la susceptibilité alternative χ'' comme dans l'expérience de la figure 1.10. Dans ce cas, il semble exister un faible effet de rajeunissement ainsi qu'un faible effet de mémoire mais ces derniers sont beaucoup moins nets que dans les expériences. D'autres simulations [42, 43] semblent confirmer cette difficulté à voir apparaître des effets de rajeunissement et de mémoire dans les simulations du modèle EA à 3d.

Enfin, signalons qu'au moment de la rédaction de ce manuscrit, d'autres simulations [44] reprenant ce type de procédures sur un modèle d'Edwards et Anderson à 4d cette fois-ci ont permis de mettre en évidence des effets de rajeunissement et de mémoire. Ces résultats sont encore trop récents et nous reviendrons en détail sur la comparaison des simulations et des expériences dans la troisième partie.

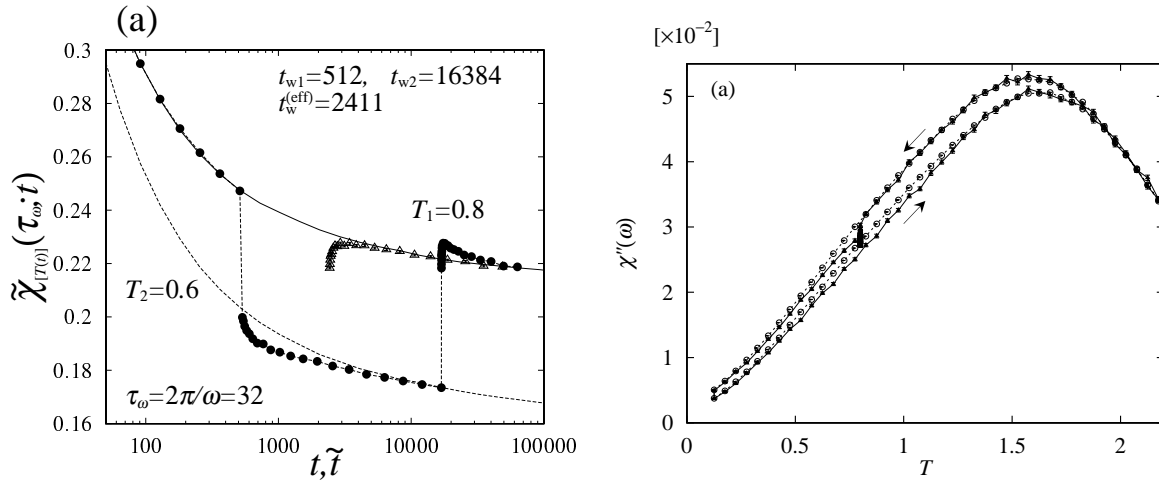


FIG. 2.4 – A gauche : susceptibilité alternative du modèle d'Edwards-Anderson en fonction du temps dans une expérience de cycle négatif de température $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3 = T_1$ (symboles pleins). Les lignes correspondent à des relaxations isothermes de référence à T_1 et T_2 . On observe une contribution effective du vieillissement à T_2 sur le vieillissement à T_1 ; à droite : partie hors phase de la susceptibilité alternative χ'' en fonction de la température dans l'expérience suivante. Le système est refroidi lentement de $T = 3 > T_c$ jusqu'à $T_1 = 0.8 < T_c$, vieilli à cette température pendant $t_w = 32000$ MCS puis refroidi à nouveau jusqu'à $T = 0.1$ et enfin réchauffé à la même vitesse jusqu'à $T = 3$ (symboles pleins). Les symboles ouverts correspondent à la même simulation sans arrêt à T_1 ; d'après Komori et al. [41]

3. AUTRES SYSTÈMES VITREUX

Le vieillissement, très étudié à la fois sur le plan expérimental et théorique dans les verres de spin, est en fait un phénomène bien plus général, rencontré dans un grand nombre de systèmes vitreux. L'exemple le plus connu est sans doute le verre structural, qui lorsqu'il est refroidi en dessous de sa température de gel, se piège dans un état métastable désordonné au lieu de former un cristal. Les propriétés de cet état vitreux dépendent alors fortement de la façon dont il a été obtenu, c'est-à-dire de l'histoire du matériau, et évoluent lentement au cours du temps. Ainsi, le verre de vitre qui nous apparaît solide et stable à température ambiante n'est en fait qu'un liquide figé dans une configuration métastable évoluant avec une cinétique excessivement lente ressemblant très fortement à celle du verre de spin.

Il est alors tentant de faire l'analogie entre verre structural et verre de spin. Pourtant, il existe bien des différences entre ces systèmes. L'une d'entre elles, par exemple, est la définition de la température de gel T_g . Dans un verre structural, celle-ci est définie assez arbitrairement comme la température à laquelle la viscosité $\eta(T)$ atteint la valeur de 10^{13} Poises et dépend fortement de la vitesse de refroidissement. Qualitativement, comme l'illustre la figure 3.1, plus le liquide est refroidi rapidement, plus il se gèle à une température élevée. Ainsi, dans le cas des verres structuraux, il est plus correct de parler de région de transition vitreuse, correspondant à un gel dynamique, que d'une vraie température de transition vitreuse. Dans un verre de spin, au contraire, la température de gel est très bien définie ('cusp' sur la susceptibilité alternative) et est associée à une transition de phase thermodynamique.

D'autres différences existent. En particulier, il existe dans les verres de spin un désordre gelé (les interactions aléatoires entre moments magnétiques sont gelées du fait de leurs positions fixes), qui n'a pas d'équivalent dans les verres structuraux. Dans ces derniers, au contraire, les interactions entre atomes dépendent du temps puisque le désordre structural évolue à mesure que le système s'organise de mieux en mieux. Pourtant, des travaux récents [21] ont permis de rassembler la communauté des verres et celle des verres de spin. Il a été remarqué que les équations dynamiques issues de la théorie de couplage de mode, généralement utilisée pour décrire les verres au-dessus de T_g , sont formellement identiques à celles de certains modèles de verres de spin en champ moyen (les modèles p – spins) [21].

Dans la suite, afin d'illustrer toute la généralité du phénomène de vieillissement, nous présentons quelques exemples expérimentaux de systèmes vitreux présentant du

vieillissement.

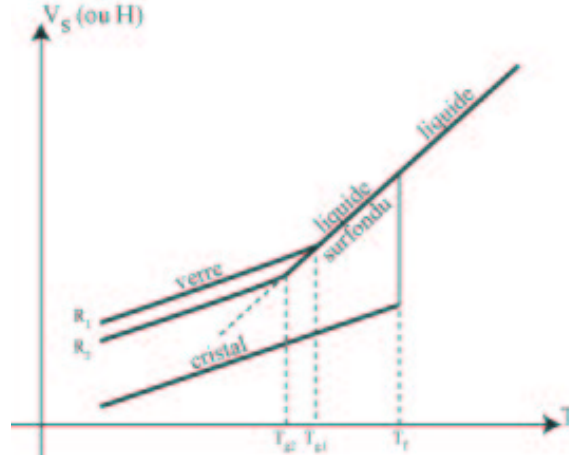


FIG. 3.1 – Représentation schématique du comportement du volume spécifique d'un verre lorsqu'il est refroidi à différentes vitesses ($R_1 > R_2$).

3.1 Polymères vitreux

Les polymères vitreux constituent une première classe de systèmes vitreux dans lesquels le phénomène de vieillissement est connu depuis longtemps et a reçu une attention toute particulière en raison du nombre important d'applications industrielles dans lesquelles ces matériaux sont utilisés. Malgré une structure microscopique très différente (chaînes macro-moléculaires enchevêtrées) de celle des verres de spin, le vieillissement se traduit là encore par une évolution lente et spontanée de différentes propriétés attachées au système comme par exemple le volume spécifique ou l'enthalpie. Plus quantitativement, on peut montrer, que dans l'état vitreux, la réponse à une perturbation extérieure dépend fortement de l'instant auquel elle est appliquée. Ce point est illustré sur la réponse mécanique d'un échantillon de *PVC* (figure 3.2). L'échantillon a été trempé de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, maintenu à cette température pendant un temps d'attente t_w , noté ici t_e , au bout duquel une contrainte a été appliquée et la réponse à cette contrainte (déformation) mesurée en fonction du temps écoulé depuis son application. Les courbes obtenues (figure 3.2), correspondant à différentes valeurs de t_e , montrent clairement que la réponse est non stationnaire. Plus t_e est grand, plus la réponse est lente et on peut donc interpréter le vieillissement de façon simple comme une rigidification progressive du polymère au cours du temps. On peut d'ailleurs, comme dans le cas des verres de spin, obtenir une assez bonne superposition des différentes relaxations sur une même courbe maîtresse en les traçant en fonction de la variable d'échelle t/t_e .

Le vieillissement dans les polymères est aussi observé sur d'autres grandeurs physiques comme, par exemple, la constante diélectrique complexe, analogue électrique de la susceptibilité magnétique alternative des verres de spin. La figure 3.3 montre ce type de mesures sur un échantillon de *PMMA* ($T_g \simeq 385K$). Celui-ci a été trempé de $T > T_g$ jusqu'à $T_m = 375 K$ et sa constante diélectrique complexe $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ (réponse à un faible champ électrique oscillant à la fréquence f) a été mesurée en fonction du temps pour différentes valeurs de la fréquence f . Sur la figure 3.3, on peut observer que la partie réelle $\epsilon'(f)$ de cette constante diélectrique relaxe lentement en fonction du temps à cause du vieillissement : la réponse est, là encore, non stationnaire. L'amplitude de relaxation observée, dans la fenêtre de temps expérimentale, augmente lorsque la fréquence diminue et suggère comme dans les verres de spin une loi d'échelle du type ωt .

D'autres expériences plus récentes [45, 46], utilisant des procédures similaires à celles utilisées dans les verres de spin pour étudier l'effet des variations de température sur le vieillissement, ont été réalisées sur les polymères afin de tester l'existence d'effets de rajeunissement et de mémoire. Nous y reviendrons un peu plus tard, lorsque nous discuterons plus en détail ces effets dans les verres de spin.

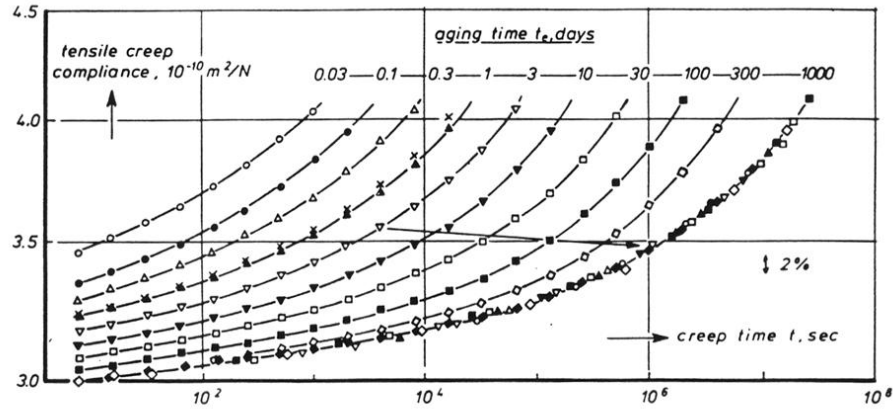


FIG. 3.2 – Vieillissement sur la réponse mécanique d'un polymère. Compliance en fonction du temps pour différents temps d'attente t_e d'un échantillon de PVC trempé de 90 C à 40 C; d'après Struik [47].

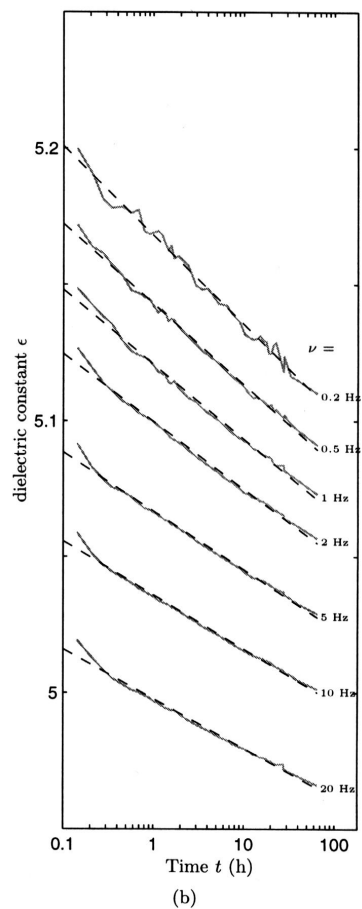


FIG. 3.3 – Vieillissement sur la réponse diélectrique du PMMA. L'échantillon a été trempé de $T > T_g = 385\text{ K}$ à $T_m = 375\text{ K}$ et la relaxation de la constante diélectrique complexe a été mesurée pour différentes fréquences f du champ électrique alternatif; d'après Bellon et al. [46].

3.2 Cristaux diélectriques désordonnés

Une autre classe très intéressante de systèmes vitreux est celle des verres dipolaires qui sont en quelque sorte un analogue électrique du verre de spin. Il s'agit de cristaux diélectriques désordonnés, constitués de moments dipolaires interagissant entre eux aléatoirement, qui présentent un comportement vitreux à basse température. Comme dans le cas des verres de spin, le désordre des interactions est ici gelé puisque les positions de ces moments dipolaires sont fixes.

Deux exemples de cristaux diélectriques désordonnés particulièrement étudiés sont le $K_{1-x}Li_xTaO_3$ (KLT) et le $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ (KTN) [48]. La figure 3.4 montre un exemple de vieillissement dans ces deux systèmes sur des mesures de constante diélectrique complexe. Sur la figure de gauche, on peut observer des relaxations de la partie réelle ϵ' de cette constante diélectrique, mesurées à 4.2 K sur un échantillon de KLT ($x = 0.025$) après différents refroidissements à vitesses croissantes (de bas en haut). Ces relaxations sont très comparables aux relaxations de susceptibilité magnétique alternative que l'on peut observer dans les verres de spin. Toutefois, on voit que contrairement aux verres de spin, la relaxation dépend fortement de la vitesse de refroidissement. Plus on refroidit lentement, plus la valeur asymptotique de ϵ' est basse. La figure de droite, quant à elle, montre le même type de comportement sur un échantillon de KTN ($x = 0.027$).

On voit donc que le vieillissement isotherme dans ces verres 'diélectriques' prend une forme assez similaire à celui des verres de spin, bien qu'il soit plus sensible à la vitesse de refroidissement. Nous reviendrons un peu plus en détail sur ces systèmes dans le chapitre III.6, et nous verrons en particulier en discutant l'effet des variations de température sur le vieillissement de ces systèmes qu'il est possible d'observer des effets de rajeunissement et de mémoire comparables à ceux rencontrés dans les verres de spin.

3.3 Liquides surfondus

Il est difficile d'étudier le vieillissement des verres structuraux usuels, comme le verre de vitre par exemple, car les températures de gel T_g sont généralement trop élevées et rendent prohibitives les mesures d'effets aussi fins. Dans les verres structuraux, le vieillissement est surtout important dans la région de T_g , c'est-à-dire dans l'état appelé *liquide surfondu*. Toutefois, une étude d'un liquide surfondu simple [50], le glycérol, par opposition aux liquides plus complexes tels que les polymères (dont nous venons de parler) ou les colloïdes (évoqués dans la prochaine section), a permis de mettre en évidence ce vieillissement. La température de gel raisonnable du glycérol ($T_g = 190$ K) et sa structure simple (liquide moléculaire à liaisons hydrogène) en font un bon exemple de verre structural.

La figure 3.5, extraite de [50], montre le résultat de mesures de l'évolution temporelle de la constante diélectrique complexe $\epsilon(t_a, \nu)$ après une trempe à 177.6 K $< T_g$ pour

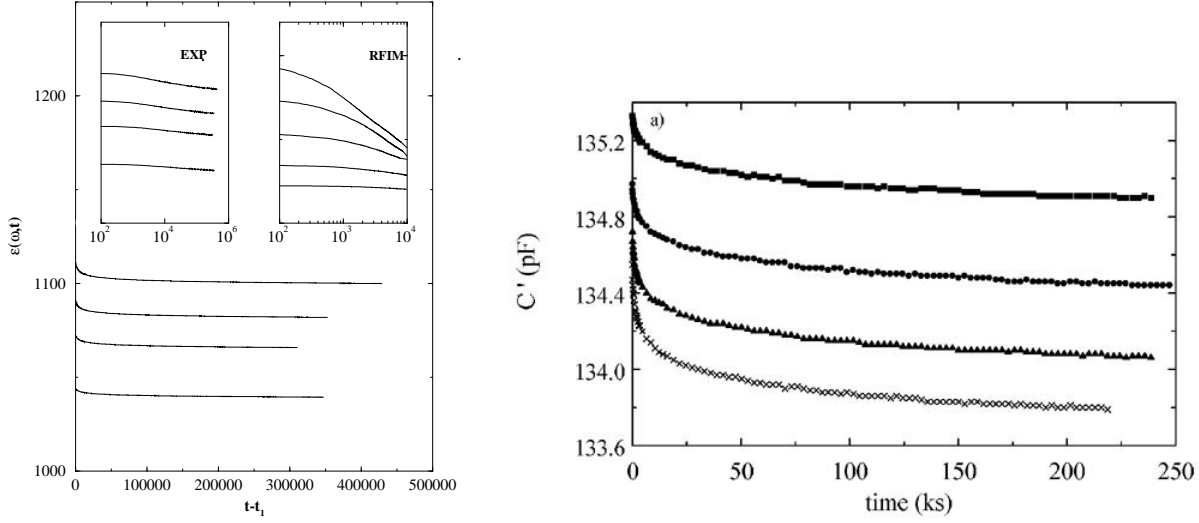


FIG. 3.4 – A gauche : vieillissement sur la partie réelle ϵ' (100 kHz) de la constante diélectrique complexe d'un cristal diélectrique désordonné de $K_{1-x}Li_xTaO_3$ ($x = 0.025$). Les relaxations visibles sur la figure ont été enregistrées à 4.2 K après avoir refroidi l'échantillon à différentes vitesses (44, 25, 11 et 5.8 mK/s de haut en bas). Inserts : à gauche, mêmes relaxations sur une échelle log-linéaire; à droite, simulations de l'évolution temporelle de la densité de parois de domaines dans un modèle RFIM à 3 dimension après un refroidissement à différentes vitesses; d'après Alberici et al. [48]; à droite : vieillissement sur la partie réelle ϵ' (100 kHz) de la constante diélectrique complexe (capacité complexe C') d'un cristal diélectrique désordonné de $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ ($x = 0.027$). Comme sur la figure de gauche, les différentes relaxations ont été enregistrées à 4.8 K après un refroidissement à différentes vitesses (90, 44, 22 et 11 mK/s de bas en haut); d'après Doussineau et al. [49].

différentes fréquences ν du champ électrique d'excitation. Le vieillissement est clairement visible dans la relaxation en fonction du temps de cette constante diélectrique. De plus, on observe comme dans le cas des verres de spin que l'amplitude de relaxation, dans la fenêtre de temps expérimentale fixée, augmente lorsque la fréquence diminue. Cette tendance laisse penser que les données pourraient être compatibles avec une loi d'échelle en ωt . Les auteurs ont observé qu'un tel 'scaling' n'est pas bien respecté, mais on peut penser qu'un accord quantitatif pourrait être obtenu en décalant l'origine des temps pour prendre en compte le vieillissement accumulé pendant la durée du refroidissement, dont on sait qu'il joue un rôle important dans ces systèmes.

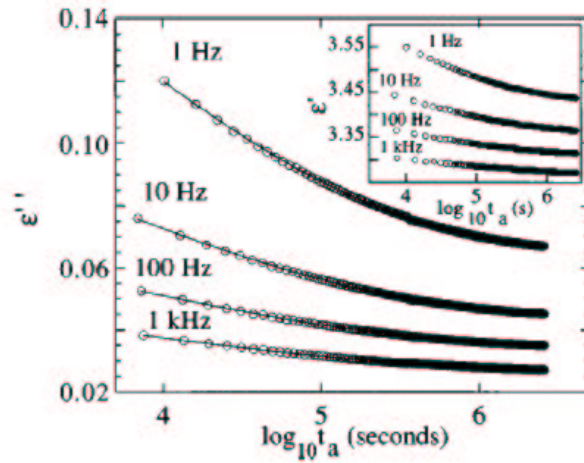


FIG. 3.5 – Vieillissement sur la réponse diélectrique d'un liquide surfondu: le glycérol. L'échantillon a été trempé de $T > T_g = 190$ K jusqu'à $T = 177.6$ K et l'évolution temporelle de sa constante diélectrique complexe $\epsilon(t_a, \nu)$ a été mesurée pour différentes fréquences ν . Figure principale : partie imaginaire ϵ'' ; insert : partie réelle ; d'après Leheny et al. [50].

3.4 Colloïdes, pâtes et gels...

Une dernière classe de systèmes vitreux qui appartient encore à ce que l'on qualifie de 'matière molle' et qui est particulièrement étudiée à l'heure actuelle est celle des colloïdes, c'est-à-dire des collections de petites particules en suspension dans un solvant. Ces matériaux diffèrent notablement des systèmes vitreux conventionnels puisque la température ne joue qu'un très faible rôle, dans la mesure où la taille des particules en suspension est suffisamment grande pour les rendre insensibles à l'agitation thermique. Le paramètre de contrôle de la transition vitreuse est alors la fraction volumique des particules en solution qui, lorsqu'elle est augmentée, induit cette transition (les particules 'sentent' alors leurs interactions et cherchent à s'organiser).

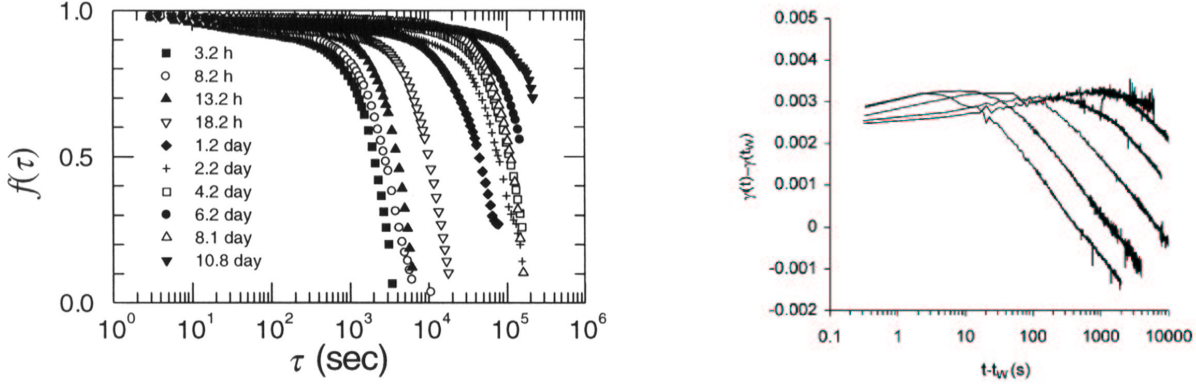


FIG. 3.6 – *A gauche : vieillissement dans un verre colloïdal. Evolution temporelle du facteur de structure dynamique à $q = 6756 \text{ cm}^{-1}$ pour un échantillon avec $\phi = 4.8 \times 10^{-4}$. Les courbes correspondent à différents temps d'attente t_w ; d'après Cipelletti et al. [51]; à droite : vieillissement d'une pâte de microgel. Déformation mesurée pour différents temps d'attente t_w (de gauche à droite : 10 s, 30 s, 100 s, 300 s, 1000 s et 2000 s) pour une faible contrainte $\sigma_m = 1 \text{ Pa}$; d'après Cloitre et al. [52].*

La figure 3.6 (gauche) illustre le vieillissement d'un verre colloïdal constitué de particules de polystyrène de rayon 10.5 nm , en suspension dans de l'eau, dont l'aggrégation peut être déclenchée par addition de $MgCl_2$ [51]. Elle montre le facteur de structure dynamique $f(q, \tau)$ d'un échantillon de ce verre (pour une fraction volumique $\phi = 4.8 \times 10^{-4}$), mesuré par diffusion de la lumière, en fonction du temps τ pour un vecteur d'onde fixé ($q = 6756 \text{ cm}^{-1}$). Les différentes courbes correspondent à différents temps d'attente t_w avant la mesure. Là encore, plus t_w est grand (plus le système est 'vieux'), plus le temps caractéristique de relaxation est grand. Dans la limite des grands t_w , ces courbes peuvent être assez bien superposées sur une courbe maîtresse unique lorsqu'on les trace en fonction de la variable de temps réduite τ/t_w^μ avec $\mu = 0.9$, comme dans le cas des verres de spin [51].

Un autre exemple de vieillissement similaire est celui observé dans les pâtes [52]. Il est bien connu que ces dernières, qui se présentent généralement comme des solides, peuvent être rendues fluides si on les soumet à une forte contrainte. Le retour à l'état solide, qui se produit alors naturellement lorsque la contrainte est supprimée, fournit alors un exemple de vieillissement. La figure 3.6 (droite) montre le résultat de mesures rhéologiques sur une pâte de microgel (il s'agit d'une suspension très concentrée de particules de polymère). L'échantillon est préparé initialement en le soumettant à une contrainte σ qui l'amène dans son état fluide (état de référence). La contrainte est ensuite supprimée à l'instant zéro et l'échantillon est laissé libre d'évoluer pendant un temps d'attente t_w au bout duquel une seconde contrainte σ_m , beaucoup plus faible cette fois-ci, est appliquée et la réponse à cette contrainte γ (déformation) est mesurée en fonction

du temps. La figure montre clairement que cette réponse dépend de t_w , elle est d'autant plus lente que t_w est grand. Là encore, il est possible de mettre à l'échelle toutes ces courbes en les traçant en fonction de la variable de temps réduite t/t_w^μ , où μ est un exposant ~ 0.9 pour de faibles contraintes σ_m .

3.5 Conclusion

Il existe bien d'autres exemples de systèmes présentant une dynamique vitreuse dont nous n'avons pas parlé et nous ne pouvons ici en dresser une liste exhaustive. Le point important que nous avons voulu souligner par l'exposé des exemples précédents est le fait que le vieillissement est un phénomène très général qui semble, du moins dans le cas isotherme, pouvoir être bien décrit par des lois d'échelle qui dépendent finalement assez peu de la structure microscopique du système considéré. Dans cette discussion, nous avons volontairement omis de parler du vieillissement non isotherme, c'est-à-dire de l'effet de perturbations sur le vieillissement (variation de température, variation de champ au sens large - électrique, magnétique, contrainte...) qui a fait récemment l'objet de plusieurs études en relation avec les effets spectaculaires de rajeunissement et de mémoire observés dans les verres de spin. Ce point sera abordé à nouveau dans la troisième partie de cette thèse lorsque nous discuterons des verres de spin en tant que modèle et que nous comparerons plus en détail le comportement de ces différents systèmes vitreux.

4. LES SYSTÈMES FRUSTRÉS SANS DÉSORDRE

Nous donnons ici une brève introduction aux systèmes frustrés sans désordre dans lesquels la frustration, à la différence des verres de spin, provient non pas du désordre mais de la topologie particulière du réseau. On parle alors de ‘frustration géométrique’ par opposition à la frustration induite par le désordre. Ces systèmes sont devenus récemment très populaires en raison de la grande richesse de comportements qu’ils présentent à basse température. En particulier, nous allons voir que certains de ces composés frustrés sans désordre exhibent malgré tout un état vitreux, très semblable à première vue à celui des verres de spin. L’étude des propriétés dynamiques de cet état vitreux fera l’objet de la cinquième partie de ce manuscrit.

4.1 *Un exemple simple de frustration géométrique*

L’exemple le plus simple et sans doute le plus utilisé pour illustrer la notion de frustration géométrique est celui de spins d’Ising $S_i \pm 1$ en interaction antiferromagnétique aux sommets d’un triangle équilatéral (figure 4.1). Lorsqu’on essaye de placer ces spins de façon à satisfaire simultanément toutes les interactions, on se rend compte que ce n’est pas possible et qu’une des trois liaisons est toujours systématiquement frustrée. La conséquence directe de cette frustration est l’existence d’une grande dégénérescence du fondamental. Ici, par exemple, l’état fondamental correspond à une configuration ne comportant qu’une liaison frustrée et on obtient une dégénérescence égale à 6.

4.2 *Kagomés et pyrochlores*

A partir de l’exemple précédent, il est possible de construire des réseaux frustrants en considérant comme unités de bases ces plaquettes triangulaires et en les juxtaposant de différentes manières. Parmi les diverses possibilités offertes, deux réseaux ont reçu une attention toute particulière. Il s’agit du réseau bidimensionnel kagomé qui correspond à un réseau de triangle à sommets communs et de son analogue tridimensionnel le réseau pyrochlore constitué de tétraèdres à sommets communs. Ces deux réseaux sont représentés respectivement sur la figure 4.2 (gauche et droite).

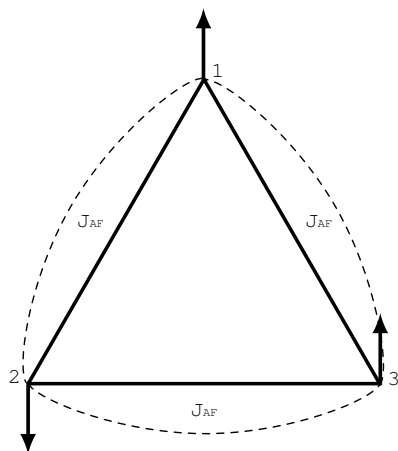


FIG. 4.1 – Un exemple classique de frustration géométrique: trois spins d'Ising $S_i = \pm 1$ en interaction antiferromagnétique aux sommets d'un triangle. Il n'existe aucun arrangement des spins satisfaisant simultanément les trois interactions.

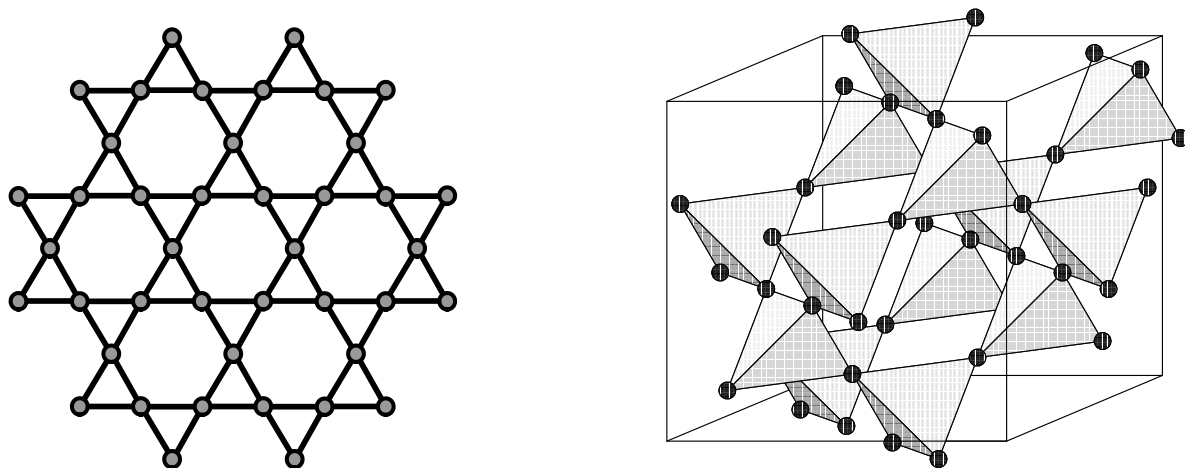


FIG. 4.2 – Réseau kagomé (à gauche) et pyrochlore (à droite): triangles et tétraèdres à sommets communs.

Aspects théoriques

La théorie des systèmes de spins d'Heisenberg en interaction antiferromagnétique premiers voisins sur les réseaux kagomé et pyrochlore est encore pour une large part en construction. L'hamiltonien classique de Heisenberg sur ces réseaux s'écrit

$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (4.1)$$

où la somme s'effectue sur les premiers voisins $\langle i,j \rangle$, les \vec{S}_i sont des spin d'Heisenberg et $J > 0$ la constante d'échange antiferromagnétique.

L'un des résultats importants est l'existence d'une dégénérescence macroscopique de l'état fondamental de ces systèmes, conséquence directe de la frustration. On s'en convainc facilement en décomposant le réseau (kagomé ou pyrochlore) en unités élémentaires (triangles ou tétraèdres) et en remarquant que pour obtenir un fondamental il suffit d'imposer à la somme vectorielle des spins sur chaque unité d'être nulle. On peut alors montrer par un simple décompte des degrés de liberté du système que le nombre de configurations satisfaisant cette contrainte est proportionnel au nombre N de spins.

Cette extrême dégénérescence de l'état fondamental interdit l'existence d'un ordre spatial à longue distance et a conduit à l'idée que ces systèmes pourraient bien être de bon candidats à un état liquide de spin. Cette idée est confortée par l'observation expérimentale que ces systèmes restent dans un état paramagnétique (comportement Curie-Weiss) jusqu'à des températures bien inférieures à l'ordre de grandeur des interactions entre spins, et par la persistance de fluctuations rapides à basse température. Malheureusement, la contrepartie de cette forte dégénérescence est aussi une extrême sensibilité de l'hamiltonien standard aux perturbations tels que désordre de site, désordre de liens, interactions entre voisins plus éloignés, interactions dipolaires, anisotropie... Ces perturbations vont avoir pour effet de lever la dégénérescence et peuvent être à l'origine de la diversité des comportements observés à basse température dans les expériences¹.

Exemples expérimentaux

Il existe dans la littérature plusieurs réalisations expérimentales de systèmes de spin d'Heisenberg en interaction antiferromagnétique premiers voisins sur les réseaux kagomé et pyrochlore [54]. La première manifestation expérimentale de la frustration dans ces systèmes est la persistance du comportement paramagnétique Curie-Weiss bien en dessous de la température de Curie qui fixe l'ordre des grandeurs des interactions. Ce n'est qu'à bien plus basse température T_c qu'on observe une transition vers un état qui est généralement antiferromagnétique ou 'verre de spin'. Pour quantifier la frustration, on

1. L'existence d'un comportement vitreux en l'absence de désordre a néanmoins été trouvée théoriquement dans certains modèles tels que des réseaux de jonctions Josephson [53], dont le comportement apparaît équivalent à celui des modèles verres de spin (désordonnés) à p -spin [21].

utilise alors le paramètre $f = \theta/T_c$. Le tableau 4.1 donne, pour une série de systèmes frustrés géométriques, la valeur de ce paramètre ainsi que le type de transition observée. Dans la cinquième partie de cette thèse, nous étudierons la dynamique lente de quelques exemples de ces systèmes présentant une phase vitreuse.

Composé	Réseau magnétique	θ [K]	T_c [K]	$f=\theta/T_c$	Type d'ordre
Systèmes 2D					
VCl_2	triangulaire	437	36	12	AF
$NaTiO_2$	triangulaire	1000	<2	>500	-
$LiCrO_2$	triangulaire	490	15	33	AF
$Gd_{0.8}La_{0.2}CuO_2$	triangulaire	12.5	0.7	16	SG
$SrCr_8Ga_4O_{19}$	kagomé	515	3.5	150	SG
$KCr_3(OH)_6(SO_4)_2$	kagomé	70	1.8	39	AF
$(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$	kagomé	1200	18	67	SG
Systèmes 3D					
$ZnCr_2O_4$	spinelle B	390	16	24	AF
K_2IrCl_6	FCC	32.1	3.1	10	AF
FeF_3	pyrochlore	240	15	16	AF
$CsNiFeF_6$	pyrochlore	210	4.4	48	SG
$MnIn_2Te_4$	zinc-blende	100	4	25	SG
$Gd_3Ga_5O_{12}$	garnet	2	0.1	20	SG
Sr_2NbFeO_6	perovskite	840	28	30	SG
$Gd_2Ti_2O_7$	pyrochlore	10	1.0	10	AF

TAB. 4.1 – Exemples expérimentaux de systèmes géométriquement frustrés; d'après Ramirez [54] (AF=antiferromagnétique, SG=verre de spin).

Deuxième partie

INSTRUMENTATION ET MÉTHODES

1. LE MAGNÉTOMÈTRE CRYOGENIC^{LTD} S600

Dans ce chapitre, nous présentons l'instrument avec lequel l'essentiel des expériences présentées dans cette thèse ont été effectuées. Il s'agit d'un magnétomètre ultra-sensible à SQUID (acronyme de Superconducting QUantum Interference Device ou dispositif de mesure par interférences quantiques) fabriqué par la société anglaise *Cryogenic^{Ltd}*. D'utilisation relativement simple (notamment grâce à une interface utilisateur très soignée développée sous *Labview*), il permet d'effectuer des mesures d'aimantation et de susceptibilité alternative pour une large gamme de température [$2\text{ K} - 300\text{ K}$] et de champ magnétique [$10^{-7}\text{ T} - 5\text{ T}$].

En pratique, ce magnétomètre (figure 1.1) est composé d'un cryostat contenant le système d'excitation et de détection, d'un rack contenant l'électronique de commande ainsi que le groupe de pompage nécessaire au système cryogénique, et d'un ordinateur à partir duquel on peut piloter l'ensemble de l'instrument. Dans la suite, nous décrivons plus en détail ces différentes parties.

1.1 Système cryogénique

Le cryostat du S600 est fait en aluminium et en fibre de verre. Il dispose d'un réservoir d'azote liquide (40 L) et d'un réservoir d'hélium liquide (50 L) séparés l'un de l'autre et de l'extérieur par un vide d'isolement afin d'éviter les transferts thermiques par conduction et par convection entre l'extérieur et le bain d'hélium. L'azote est utilisé pour pré-refroidir l'ensemble du système et constitue un écran thermique supplémentaire qui permet au bain d'hélium de subir l'influence d'un rayonnement thermique à 77 K au lieu de 300 K . Toutes ces précautions permettent de minimiser la consommation d'hélium et de maximiser ainsi l'autonomie du magnétomètre qui, dans notre cas, est d'une semaine.

Le montage expérimental est composé d'un insert à température variable (VTI) schématisé sur la figure 1.2 dans lequel l'échantillon (fixé à l'extrémité d'une longue tige de matériau amagnétique) est introduit et sur lequel est installé le système d'excitation et de détection. L'ensemble est regroupé sur une canne qui baigne dans l'hélium liquide à l'intérieur du cryostat (l'insert est évidemment séparé du bain d'hélium par un vide d'isolement). La cryogénie utilisée dans le S600 est une cryogénie à Hélium 4 pompé. L'hélium liquide est aspiré du réservoir d'hélium principal à travers une perte de charge (tube capillaire constituant une impédance hydraulique) où il se vaporise et se détend



FIG. 1.1 – Photographie du magnétomètre à SQUID Cryogenic^{Ltd} S600 du laboratoire. On distingue nettement à gauche le cryostat, au centre le rack contenant l'électronique de commande et à droite l'ordinateur permettant de piloter l'ensemble de l'instrument.

créant ainsi un point froid à 1.5 K . Le flux d'hélium gazeux à basse pression (typiquement 15 mbar) passe ensuite à travers un échangeur thermique où sa température peut être ajustée entre 1.5 K et 300 K , grâce à une résistance de chauffage. Il est finalement injecté à la base du VTI, à proximité de l'échantillon. Après thermalisation de l'ensemble VTI + échantillon, l'hélium gazeux est refoulé par la pompe vers un circuit de récupération.

Le contrôle de la température est réalisé par un régulateur 'Proportionnel Intégral Différentiel' (PID) *Lakeshore 320*. Le système est équipé de deux thermomètres A et B, le premier situé au niveau de l'échangeur thermique, le second dans le VTI près de l'échantillon. La puissance de chauffage injectée au niveau de l'échangeur thermique est ajustée en permanence à partir de la lecture de A pour satisfaire la température de consigne. La comparaison des thermomètres A et B indique l'homogénéité du champ de température dans le VTI. La température de l'échantillon, approximée par la lecture de B, est d'autant plus fiable que la température du VTI est homogène. Ce dispositif permet d'obtenir, après un nécessaire temps de thermalisation plus ou moins long, une stabilité en température qui est typiquement de 2 mK à 10 K et de 3 mK à 100 K .

1.2 Excitation et détection

Le magnétomètre S600 permet de mesurer le moment magnétique d'un échantillon en présence d'un champ magnétique statique et/ou alternatif. Nous décrivons maintenant plus en détail les dispositifs d'excitation et de détection magnétiques.

1.2.1 Excitation

L'excitation, c'est-à-dire l'application d'un champ magnétique (continu ou alternatif) dans la région où est placé l'échantillon, se fait grâce à plusieurs bobines montées sur le VTI (figure 1.2) et alimentées par des sources de courant.

L'application d'un champ magnétique statique est réalisée au moyen d'une bobine supraconductrice de NbTi. Celle-ci est munie d'un 'shunt' lui aussi supraconducteur. Pour appliquer un champ magnétique, la procédure standard consiste à rendre résistif ce 'shunt' en le chauffant, et à injecter dans la bobine le courant correspondant au champ magnétique que l'on souhaite appliquer. L'opération peut prendre quelques minutes pour des champs forts compte tenu de la forte inductance de la bobine. Une fois le courant correspondant au champ souhaité atteint, on cesse de chauffer le 'shunt'. Le courant se retrouve alors piégé dans la bobine supraconductrice et on obtient ainsi un champ magnétique extrêmement stable. La source de courant utilisée est en fait double : on utilise une source *Cryogenic SMS80* délivrant des courants élevés (jusqu'à 80 A) mais peu précis pour les champs forts (jusqu'à 6 T), et une seconde source délivrant des courants faibles (jusqu'à 100 mA , soit $80\text{ G} = 8\text{ mT}$) mais avec une bonne précision pour les champs faibles. Un relais permet de passer d'une source à l'autre.

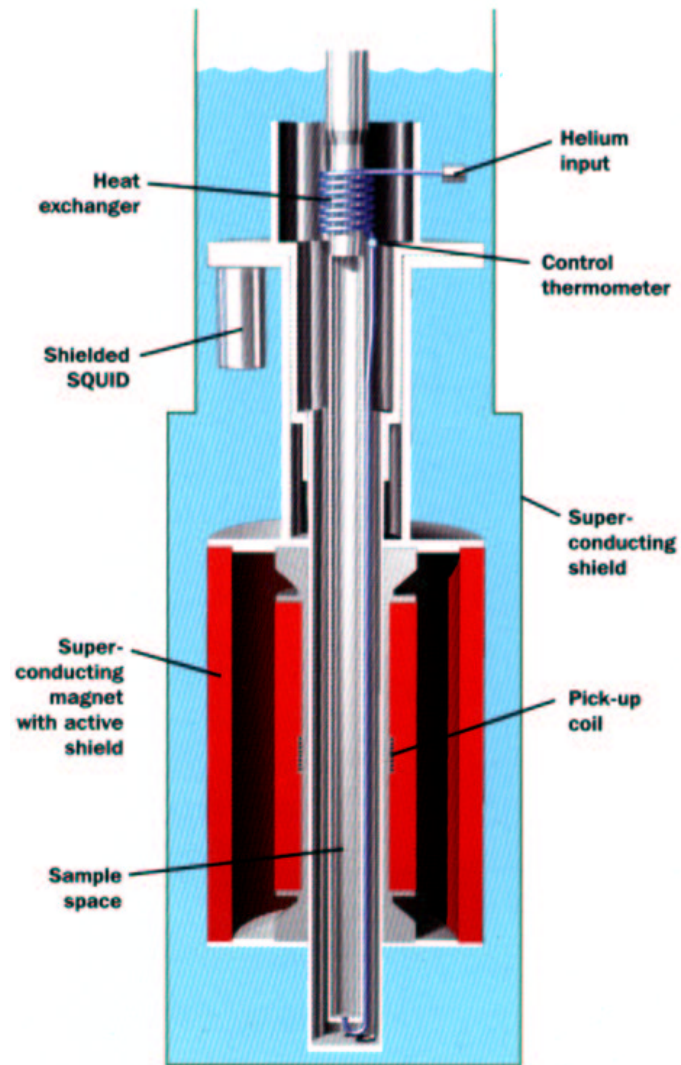


FIG. 1.2 – Schéma de l'insert à température variable (VTI).

L'application d'un champ magnétique alternatif est réalisée au moyen d'une bobine de cuivre dans laquelle on injecte un faible courant alternatif. Le dispositif comprend une petite bobine supplémentaire 'de compensation' utilisée pour compenser la réponse alternative des bobines de détection. Ces deux bobines permettent d'appliquer des champs de l'ordre du Gauss et sont alimentées par une source de courant commandée en tension par une carte d'acquisition AT-MIO 16 insérée dans l'ordinateur.

1.2.2 Détection - Principe des mesures

La détection du moment magnétique d'un échantillon est réalisée au moyen de bobines de détection, assemblées dans une configuration de gradiomètre du second ordre, reliées à la bobine d'entrée d'un SQUID radio-fréquence (rf). Celui-ci est l'élément sensible du dispositif expérimental. Il s'agit d'un interféromètre quantique, dont le fonctionnement sera détaillé un peu plus bas, qui permet de mesurer des variations de flux avec une extraordinaire sensibilité $\sim 10^{-4} \Phi_0 Hz^{1/2}$ où Φ_0 est le quantum de flux ($2.07 \cdot 10^{-15} Wb$). Il donne à sa sortie une tension proportionnelle au flux magnétique à son entrée (à un décalage de tension V_0 près) :

$$V_{squid} + V_0 \propto \Phi \quad (1.1)$$

Le principe de la mesure consiste à créer une variation de flux au niveau des bobines de détection qui sera fonction du moment magnétique de l'échantillon à mesurer et à 'l'envoyer' au SQUID. Pour ce faire, on utilise un gradiomètre du second ordre, qui est simplement un ensemble de trois bobines en série montées 'tête bêche' et constituées respectivement de $-N$, $+2N$ et $-N$ spires. Ce montage permet de s'affranchir des flux parasites dus à des dérives temporelles de la composante suivant l'axe des bobines du champ extérieur et de sa première dérivée (selon cet axe). L'ensemble gradiomètre et bobine d'entrée du SQUID constitue le transformateur de flux. La sensibilité globale du système (tension du SQUID en *Volt* correspondant à un moment magnétique en *emu*) est de $880 V/emu$. On distingue deux types de mesure :

- **mesure par arrachement** : elle consiste à mesurer le moment magnétique d'un échantillon en présence d'un champ magnétique statique. La variation de flux, fonction du moment magnétique et détectée par le SQUID, est créée simplement en déplaçant l'échantillon suspendu au bout d'une tige, grâce à un moteur pas à pas, dans le gradiomètre. La comparaison du signal obtenu avec un signal étalon donne alors accès à la valeur du moment M . En pratique, la limite de bruit sur une telle mesure est de $1 - 2 mV$, correspondant à un moment de $\sim 10^{-6} emu = 10^{-9} A.m^2$;
- **mesure alternative** : elle correspond à la mesure de la réponse d'un échantillon à un champ magnétique oscillant. L'échantillon est placé au centre du gradiomètre (point où le coefficient de couplage échantillon-gradiomètre est maximal), l'oscillation du moment magnétique en réponse au champ *ac* crée alors directement une

variation de flux détectable par le SQUID. On utilise ensuite une détection synchrone numérique pour séparer la partie de la réponse M' en phase avec l'excitation et celle M'' en quadrature de phase, qui sont les grandeurs intéressantes dans ce type de mesure. Cette technique permet d'obtenir une résolution de $\sim 0.1 \text{ mV}$ pour une fréquence voisine de 0.1 Hz . Il est à noter que l'ensemble de la chaîne de mesure possède une fréquence de coupure de l'ordre de 1000 Hz , et induit donc un déphasage et une atténuation croissant rapidement avec la fréquence, qui doivent être corrigés dans les résultats.

1.2.3 Le SQUID rf

Nous décrivons maintenant brièvement le fonctionnement du SQUID radiofréquence (rf) qui est le type de SQUID utilisé dans le S600.

Le SQUID rf est un petit anneau supraconducteur interrompu par une jonction Josephson de courant critique J_c (le SQUID rf se différencie du SQUID dc qui possède deux jonctions Josephson et dont le mode opératoire est légèrement différent) (figure 1.3). Dans un anneau supraconducteur, le flux magnétique est quantifié et ne peut varier que par multiples entiers du quantum de flux Φ_0 . La variation du flux extérieur Φ_{ext} , injectée par le transformateur de flux dans le SQUID, induit le développement d'un supercourant J dans celui-ci. Ce courant crée à son tour un flux propre dans le SQUID de manière à ce que la condition de quantification du flux soit respectée (le flux total Φ reste un multiple entier de Φ_0). On obtient la caractéristique suivante représentée sur la figure 1.4 :

$$\Phi = \Phi_{ext} - LJ_c \sin\left(2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (1.2)$$

où L est l'inductance de l'anneau supraconducteur.

Cette caractéristique est hystérétique. Lorsque l'intensité J du supercourant circulant dans le squid devient égale au courant critique J_c de la jonction Josephson, celle-ci devient résistive et le squid absorbe un quantum de flux. Pour des valeurs élevées du courant critique de la jonction Josephson, on se rapproche de la situation idéale de l'anneau sans jonction, le flux varie discontinuellement en fonction du flux extérieur appliqué. En fait, grâce à la jonction Josephson qui abaisse le courant critique de l'anneau, on peut passer d'un niveau de quantification à l'autre en variant le flux extérieur. Ce passage a lieu dès que l'intensité du supercourant circulant dans le squid atteint la valeur du courant critique de la jonction Josephson et correspond à une absorption d'énergie. En ce sens, le SQUID est un absorbeur paramétrable (le paramètre est le flux extérieur).

En pratique, le SQUID rf est couplé à un circuit résonant radio-fréquence à grand facteur de qualité Q , excité à sa fréquence de résonance (figure 1.5) lui-même couplé à un amplificateur et à un détecteur. Le flux extérieur vu par le SQUID est celui envoyé par le gradiomètre (celui qu'on cherche à mesurer) modulé par un flux radiofréquence.

En fonction de l'amplitude du flux extérieur, le SQUID absorbe plus ou moins d'énergie du circuit résonant dont le facteur de qualité va se trouver dégradé. La mesure de ce facteur de qualité permet alors de remonter à la variation du flux extérieur. Dans notre cas, on utilise un dispositif de contre-réaction qui permet de forcer le SQUID à travailler en flux nul, ce qui correspond au maximum de sensibilité. On obtient *in fine* à la sortie du circuit de contre-réaction une tension proportionnelle au flux. Remarquons que c'est la constante de temps de ce circuit de contre-réaction qui limite la bande passante du système.

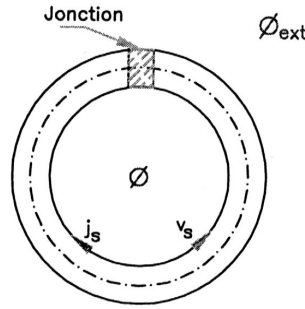


FIG. 1.3 – Un SQUID rf constitué d'une jonction Josephson à l'intérieur d'un anneau supraconducteur.

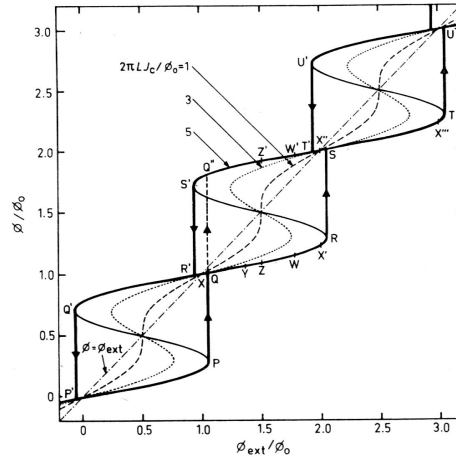


FIG. 1.4 – Φ/Φ_0 en fonction de Φ_{ext}/Φ_0 dans trois cas $2\pi LJ_c = \Phi_0, 3\Phi_0$ et $5\Phi_0$. Les lignes verticales avec des flèches correspondent à la pénétration d'un quantum de flux dans l'anneau.

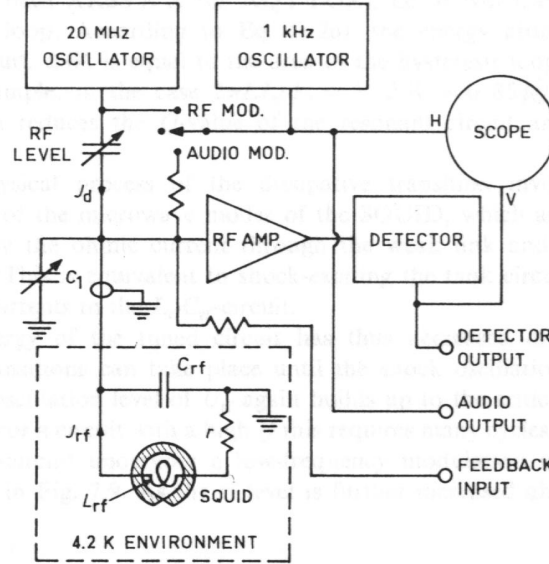


FIG. 1.5 – Un SQUID rf dans une configuration expérimentale.

1.2.4 Interface utilisateur

L'interface utilisateur du S600, développée sous l'environnement de programmation graphique *Labview*, constitue l'un des points forts de cet instrument. Particulièrement soignée, afin que le magnétomètre puisse être utilisé rapidement par des non-spécialistes de la commande d'instruments sous *Labview*, elle offre un contrôle relativement simple de l'ensemble des paramètres expérimentaux et permet d'effectuer à la fois des mesures simples et des séquences automatiques de mesures. Ce point fort peut aussi s'avérer être un inconvénient lorsque l'on souhaite faire une modification, en raison de l'opacité de cette interface, liée notamment à la taille et à la complexité du code source. Nous avons cependant développé quelques outils de contrôle et de mesure en langage *Labview*, qui permettent d'utiliser le magnétomètre dans un mode de mesure de 'suivi du SQUID'. Ce mode consiste en l'acquisition directe de la tension du SQUID pendant que l'on applique des variations de champ ou de température. Il était initialement destiné à l'étude des variations instantanées de l'aimantation d'une couche mince ferromagnétique au cours d'un cycle d'hystérèse (sauts de parois). Cette étude n'a pas été poursuivie dans le cadre de cette thèse en raison des limitations imposées par le niveau de bruit et par la bande passante du SQUID.

2. LE MAGNÉTOMÈTRE À DILUTION

Le deuxième dispositif expérimental utilisé pendant ma thèse est un magnétomètre à SQUID couplé à un réfrigérateur à dilution mis au point dans le laboratoire par M. Ocio et P. Pari (CEA Saclay, SPEC). Il permet d'effectuer des mesures d'aimantation et de susceptibilité alternative à très basses températures (jusqu'à quelques dizaines de mK). Vu de l'extérieur, il se compose d'un cryostat contenant le système d'excitation/détection, d'une électronique de contrôle et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble des appareils par IEEE (figure 2.1).

L'une des spécificités de cet instrument est le choix technologique fait de réaliser la partie magnétométrie (excitation/détection) indépendamment de la partie réfrigération, qui tient lieu de canne porte-échantillon. Nous décrivons brièvement ces deux parties dans la suite, en insistant plus particulièrement sur la partie réfrigération à très basse température (la partie magnétométrie est relativement similaire à celle décrite dans le chapitre précédent).

2.1 Principe d'un réfrigérateur à dilution

Le principe d'un réfrigérateur à dilution repose sur les propriétés du mélange des isotopes 3He et 4He de l'Hélium à basse température. Le diagramme des phases, représenté sur la figure 2.2, montre qu'en dessous d'une température de $0.86 K$, il existe une région de non-miscibilité où le mélange se sépare en une phase riche en 4He appelée 'phase diluée' et une phase riche en 3He appelée 'phase concentrée', qui surnage au-dessus de la première du fait d'une densité plus faible. La production du froid va consister à faire passer des atomes d' 3He de la phase concentrée vers la phase diluée (dilution). En effet, à ces températures, les atomes d' 4He de la phase diluée sont quasiment tous dans leur état fondamental et cette dilution forcée est comparable à l'évaporation d'un liquide sous pression réduite. L'intérêt de la technique réside dans le fait que ce qui limite habituellement la production de froid par pompage d'un liquide est la chute de pression de vapeur saturante avec la température du bain. Ici, l'équivalent de cette pression de vapeur est la concentration d' 3He de la phase diluée, qui reste finie même à température nulle (figure 2.2).

La réalisation pratique d'une dilution est schématisée sur la figure 2.3. On distingue trois parties : la chambre à mélange, les échangeurs thermiques et le bouilleur. Si on arrive à pomper sélectivement les atomes d' 3He de la phase diluée, alors on forcera

FIG. 2.1 – Photographie du magnétomètre à dilution du laboratoire. On distingue nettement sur la photographie de gauche le cryostat et le circuit de pompage et ré-injection du réfrigérateur à dilution. Sur la photo de droite, le rack contenant l'électronique de commande et à droite le PC permettant de piloter l'ensemble de l'instrument.

le passage endothermique de l' ^3He de la phase concentrée vers la phase diluée. Ce pompage ne pouvant être réalisé au niveau de la chambre à mélange du fait de la trop faible pression de vapeur saturante de l' ^3He à cette température, celui-ci n'est effectué que plus loin au niveau du bouilleur. Entre la chambre à mélange et le bouilleur, des échangeurs thermiques à contre-courant permettent de réchauffer la phase diluée tout en refroidissant l' ^3He ré-injecté dans la phase concentrée. La température dans le bouilleur ainsi obtenue est alors typiquement de l'ordre de 0.7 K . A cette température, la pression de vapeur de l' ^4He est encore très faible et on pompe principalement l' ^3He . Celui-ci est ensuite ré-injecté dans le système après avoir été pré-refroidi à $\sim 1\text{ K}$ par passage dans un étage intermédiaire à ^4He pompé. On obtient ainsi une production de froid ($\sim 10\text{ mK}$) en continu au niveau de la chambre à mélange.

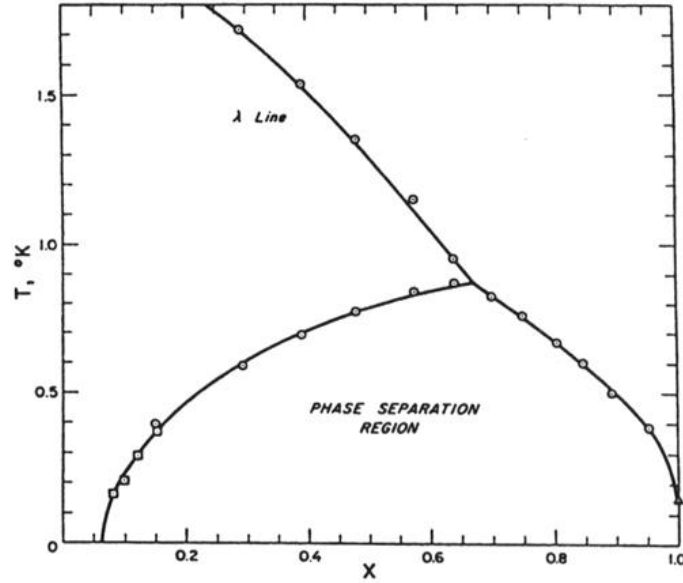


FIG. 2.2 – Diagramme des phases d'un mélange d' $^3\text{He} - ^4\text{He}$.

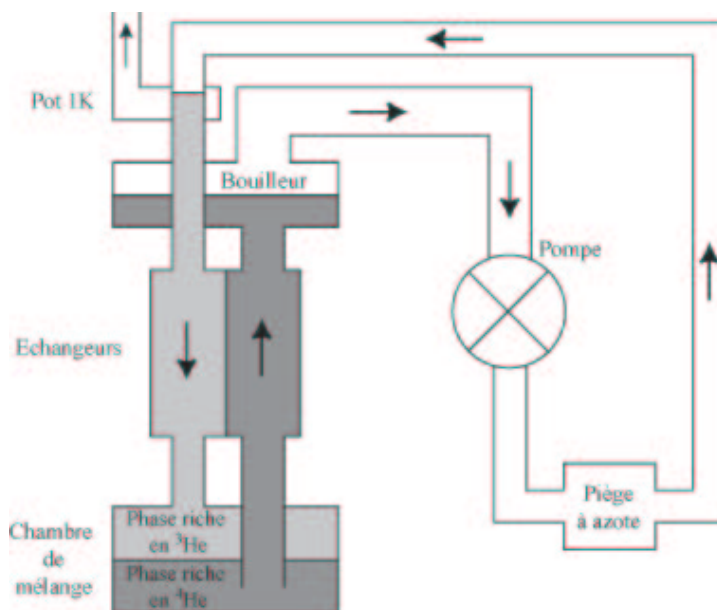


FIG. 2.3 – Schéma de principe d'un réfrigérateur à dilution standard.

2.2 Réfrigérateur à dilution du magnétomètre

Une des particularités du réfrigérateur à dilution du magnétomètre est l'absence d'étape à ^4He pompé pour pré-refroidir le mélange riche en ^3He ré-injecté dans la chambre à mélange. Le cycle thermodynamique commence donc à 4.2 K grâce à la présence d'un compresseur qui permet de ré-injecter le mélange gazeux sous une pression d'environ 0.8 bar.

Une deuxième particularité de ce système est l'existence d'une impédance thermique montée entre la chambre à mélange et l'échantillon permettant ainsi de chauffer celui-ci jusqu'à 7 K (contre 1 K traditionnellement) sans interrompre le processus de dilution.

2.3 Magnéto-métrie - Mesures

La partie magnéto-métrie se trouve rassemblée sur un support indépendant de la canne contenant le réfrigérateur. Comme elle ressemble à celle décrite dans le chapitre précédent, nous ne rentrerons pas dans les détails. L'excitation magnétique peut se faire grâce à plusieurs bobines de cuivre pour les champs faibles (jusqu'à 80 G) ou par une bobine supraconductrice pour les champs plus importants (jusqu'à 5 T). La détection est réalisée par un gradiomètre du premier ordre couplé à un SQUID radio-fréquence. Un transformateur de flux supplémentaire à gain variable est inséré entre ce gradiomètre et le SQUID et permet d'étendre sa gamme d'entrée.

Plusieurs types de mesures sont possibles : des mesures par arrachement dans lesquelles on déplace la canne porte-échantillon, c'est-à-dire l'ensemble réfrigérateur + échantillon grâce à un moteur pas à pas, des mesures de suivi de la tension du SQUID pendant une relaxation d'aimantation ou une variation de température (en gardant l'échantillon fixe), et des mesures de réponse alternative.

2.4 Interfaçage

Comme dans le cas du *Cryogenic S600*, l'ensemble des appareils électroniques de commande (alimentations de courant pour les bobines, moteur pas à pas permettant de déplacer la canne porte-échantillon, voltmètre, régulateur de température...) est piloté par IEEE sur un ordinateur par des programmes écrits sous l'environnement de programmation graphique *Labview*. Leur utilisation est plus compliquée que pour le S600. Au cours des expériences, nous avons apporté des améliorations aux programmes existants, notamment en développant de nouveaux programmes permettant de réaliser des séquences de mesures automatiques. Ces programmes ont été utilisés pour les expériences sur les systèmes frustrés sans désordre décrites dans la cinquième partie.

Troisième partie

DYNAMIQUE LENTE DES VERRES DE SPIN

1. ECHANTILLONS

Dans les chapitres suivants, nous allons discuter en détail les propriétés de dynamique lente de différents échantillons verres de spin, c'est-à-dire essentiellement leurs propriétés hors équilibre. Toutefois, avant d'entrer dans le vif du sujet, nous souhaitons rappeler ici quelques propriétés générales de ces échantillons. Ainsi, dans un premier temps, nous présentons l'allure des courbes d'aimantation M et de susceptibilité alternative $\chi(\omega)$ des différents échantillons étudiés en fonction de la température puis nous rappelons le résultat des études plus détaillées concernant la nature de leur transition verre de spin.

1.1 Propriétés générales

$CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$

L'échantillon $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, préparé par M. Noguès (CNRS Meudon-Bellevue et Versailles) [55], est un exemple de verre de spin isolant dans lequel les spins sont plutôt de type Heisenberg. Dans ce composé, le magnétisme provient des ions Cr^{3+} , dilués aléatoirement par des ions In^{3+} , qui présentent entre eux des interactions contradictoires (ferromagnétiques premiers voisins, antiferromagnétiques voisins plus éloignés). Sa transition verre de spin a été étudiée à la fois par des mesures statiques [56] et dynamiques [57], et sa température de gel est estimée à $T_g = 16.7\text{ K}$. L'échantillon utilisé se présente sous la forme d'une poudre polycristalline. Afin d'illustrer le comportement verre de spin de cet échantillon, nous montrons sur la figure 1.1, les aimantations FC et ZFC (à gauche) ainsi que les parties réelle χ' et imaginaire χ'' de la susceptibilité alternative en fonction de la température (à droite).

$Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$

L'échantillon $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ utilisé est un rare exemple de verre de spin Ising, préparé et étudié par l'équipe du Pr. Ito (RIKEN, Japon) et le groupe d'Uppsala [58, 59, 60, 61]. Il se présente sous la forme d'un monocristal parallélépipédique de dimension $2 \times 2 \times 5\text{ mm}$. Sa susceptibilité selon l'axe c de la structure est 50 fois plus élevée que perpendiculairement à cet axe [58], ce qui justifie de le considérer comme un système Ising. Sa transition verre de spin a été étudiée là encore par des mesures statiques et dynamiques et la température de gel est estimée à $T_g = 20.7\text{ K}$. Nous montrons sur

la figure 1.2, les aimantations FC et ZFC (à gauche) ainsi que les parties réelle χ' et imaginaire χ'' de la susceptibilité alternative en fonction de la température (à droite).

Au : Fe 8%

L'échantillon *Au : Fe 8%*, prêté par D. Petit et I. Campbell (LPS Orsay) est un exemple de verre de spin métallique dans lequel les spins sont assez anisotropes et qui se présente sous la forme d'un polycristal. Sa température de gel est estimée à $T_g = 23.9 \text{ K}$. Son anisotropie a été évaluée par des mesures récentes de couple magnétique et le place entre le $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ et le $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$. Comme pour les deux échantillons précédents, nous montrons sur la figure 1.3, les aimantations FC et ZFC (à gauche) ainsi que les parties réelle χ' et imaginaire χ'' de la susceptibilité alternative en fonction de la température (à droite).

Ag : Mn 2.7%

L'*Ag : Mn 2.7%* est un second exemple de verre de spin métallique de type Heisenberg qui se présente sous la forme d'un polycristal. Il nous a été prêté par H. Bouchiat (LPS Orsay). Sa température de gel est estimée à $T_g = 10.4 \text{ K}$. Contrairement aux échantillons précédents, nous n'avons pas effectué de mesures sur cet échantillon mais nous le mentionnons tout de même puisque nous avons utilisé les résultats de mesures sur cet échantillon dans des analyses qui seront présentées dans le chapitre III.4.

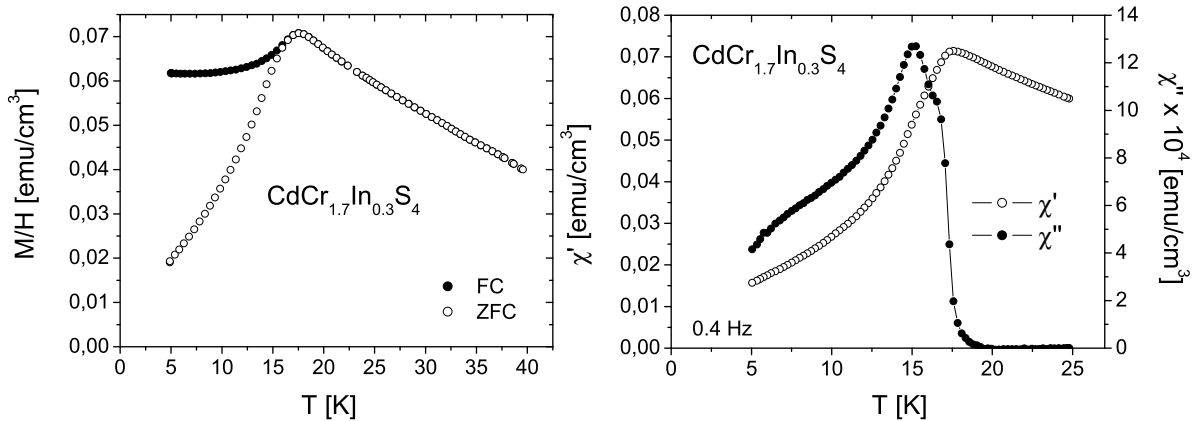


FIG. 1.1 – *A gauche : aimantations ZFC et FC du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ ($H = 3 \text{ Oe}$); à droite : susceptibilité alternative en fonction de la température à 0.4 Hz ($h = 1.7 \text{ Oe}$).*

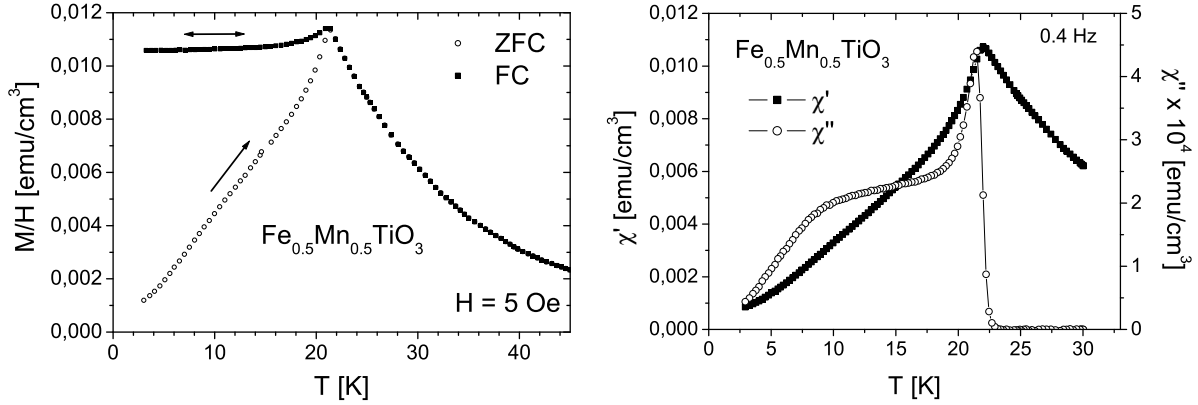


FIG. 1.2 – *A gauche : aimantations ZFC et FC du verre de spin $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$; à droite : susceptibilité alternative en fonction de la température à 0.4 Hz ($h = 1.7 \text{ Oe}$).*

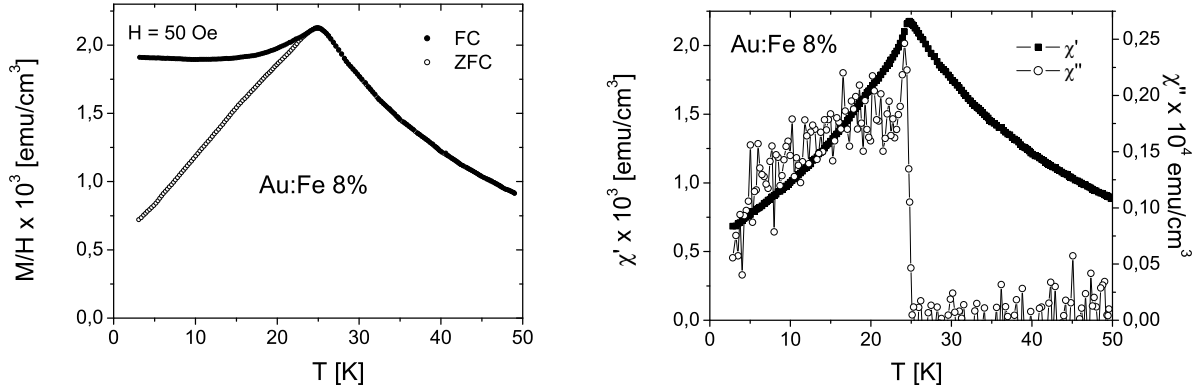


FIG. 1.3 – *A gauche : aimantations ZFC et FC du verre de spin Au : Fe 8\% ; à droite : susceptibilité alternative en fonction de la température à 0.4 Hz ($h = 1.7 \text{ Oe}$).*

1.2 Anisotropie et exposants critiques

L'existence d'une réelle transition de phase entre l'état paramagnétique et l'état verre de spin a été longuement débattue. Aujourd'hui pourtant, il semble assez bien établi du point de vue théorique qu'il existe une transition de phase à température finie dans le verre de spin Ising en dimension 3. (La température de transition estimée dans les simulations numériques se situe à $\sim 0.9 J$). Toutefois, la question n'est pas encore réglée puisque la grande majorité des verres de spin réels sont des verres de spin de type Heisenberg (faiblement anisotropes) et que la théorie classique prédit pour ces systèmes une transition à température nulle. Pour expliquer cette transition inattendue mais néanmoins observée expérimentalement, un mécanisme de couplage entre les degrés de liberté de spin et la chiralité (qui est une variable de type Ising) en présence d'anisotropie aléatoire du type Dzialoshinsky-Moriya a été proposé [62, 63, 64]. La transition de gel des chiralités, non magnétique, qui se produit dans le verre de spin Heisenberg à 3 dimensions est alors supposée induire une transition magnétique à température non nulle.

Des mesures récentes de susceptibilité et de couple magnétiques ont été réalisées sur plusieurs verres de spin d'anisotropies différentes afin d'étudier l'évolution des lignes d'irréversibilités ainsi que celle des exposants critiques, associées à la transition verre de spin, en fonction de l'anisotropie [65, 66, 67, 68]. Les exposants critiques obtenus évoluent de manière continue entre la classe d'universalité de la transition chirale et celle de la transition verre de spin Ising lorsque l'anisotropie augmente. Ces résultats sont en faveur du scénario chiral pour la transition dans les verres de spin Heisenberg en dimension 3.

Nous verrons dans les chapitres suivants traitant des propriétés de dynamique lente des verres de spin que l'anisotropie peut aussi jouer un rôle important dans la dynamique. Aussi, nous rappelons dans les tableaux 1.1 et 1.2 la définition des exposants critiques ainsi que les valeurs observées de ces exposants dans les verres de spin que nous allons étudier.

TAB. 1.1 – Définition et signification des exposants critiques; d'après Petit [65].

Exposant	Définition	Signification
α	$C \sim \epsilon ^{-\alpha}$	chaleur spécifique
β	$q \sim \epsilon^\beta$	paramètre d'ordre
γ	$\chi \sim \epsilon ^{-\gamma}$	susceptibilité
δ	$q \sim H^{1/\delta}$	paramètre d'ordre
η	$\Gamma(r) \sim r ^{-(d-2+\eta)}$	fonction de corrélation
ν	$\xi \sim \epsilon ^{-\nu}$	longueur de corrélation

TAB. 1.2 – Pour les échantillons étudiés ici, énergies d'anisotropie déduites des mesures de couple (K en erg/mol/rad $\times 10^5$, et rapportées à T_g en Kelvin), et exposants critiques correspondants; d'après Petit [65].

	K	K/T_g	α	β	γ	δ	η	ν	$z\nu$
T. Chirale	-	-	-1.7	1.1	1.5	2.3	0.8	1.2	-
<i>Ag</i> : <i>Mn</i> 2.7%	1.91	0.16	-2.1	1	2.12	3.2	0.4	1.3	5
<i>CdCr</i> _{1.7} <i>In</i> _{0.3} <i>S</i> ₄	13.5	0.8	-1.8	0.75	2.3	4.1	0.17	1.3	7
<i>Au</i> : <i>Fe</i> 8%	31.5	1.32	-2.8	0.8	3.2	5	0	1.6	-
<i>Fe</i> _{0.5} <i>Mn</i> _{0.5} <i>TiO</i> ₃	-	-	-3.08	0.54	4	8.4	-0.36	1.7	10.5
T. Ising	-	-	-3.8	0.7	4.4	7.5	-0.3	1.9	-

2. VIEILLISSEMENT ISOTHERME

Dans ce chapitre, nous souhaitons examiner de nouveau la question du vieillissement isotherme dans les verres de spin qui, bien qu'il soit maintenant assez bien caractérisé, suscite encore de nombreuses interrogations. Comme nous le présentions dans la première partie introductive de cette thèse, le vieillissement dans les verres de spin se manifeste par une non-stationnarité de leur réponse à une variation de champ magnétique (*dc* ou *ac*). Celle-ci dépend alors non seulement du temps d'observation mais aussi de l'âge du système c'est-à-dire le temps total passé dans la phase verre de spin. Dans la suite, nous nous intéressons au comportement d'échelle du vieillissement observé sur la susceptibilité alternative puis nous nous intéressons à celui de l'aimantation.

2.1 Susceptibilité alternative

Dans cette section, nous présentons une analyse de relaxations de susceptibilité alternative mesurées dans deux verres de spin différents : le $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ ($T_g = 16.7\text{ K}$) qui est un bon exemple de verre de spin Heisenberg et le $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ ($T_g = 20.7\text{ K}$) considéré comme un modèle de verre de spin Ising.

Nous avons effectué des mesures de relaxation de susceptibilité alternative sur ces deux verres de spin. Les échantillons ont donc été trempés depuis $T > T_g$ jusqu'à une température de travail T_m dans la phase verre de spin et leur susceptibilité alternative $\chi(\omega)$ a été mesurée en fonction du temps t pour différentes fréquences ω du champ *ac* dans la gamme $[0.04\text{ Hz} - 8\text{ Hz}]$. Quatre expériences, correspondant pour chaque échantillon à deux températures de travail T_m différentes mais à peu près équivalentes en unité de T_g ($T_m = 14\text{ K}$ et $T_m = 12\text{ K}$ pour le $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$; $T_m = 19\text{ K}$ et $T_m = 15\text{ K}$ pour le $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$), ont été effectuées. Les relaxations obtenues, à la fois sur la partie réelle χ' et sur la partie imaginaire χ'' , sont présentées sur les figures 2.1, 2.3, 2.5 et 2.7 en fonction de la variable de temps réduite ωt .

Dans chaque cas, on observe après la trempe une relaxation lente de χ' et χ'' en fonction du temps. Par ailleurs, l'amplitude totale de relaxation, dans la fenêtre de temps expérimentale fixée, est d'autant plus grande que la fréquence ω est basse. Dans la suite, nous nous intéressons plus précisément au comportement d'échelle de cette relaxation de la susceptibilité alternative en adoptant les lois d'échelles obtenues dans deux grandes classes de modèles utilisés pour décrire le vieillissement dans les verres de spin : le modèle des pièges [11, 30] et le modèle de gouttelettes [31, 32, 33].

2.1.1 Analyse dans le modèle des pièges

Nous avons tout d'abord analysé les relaxations de susceptibilité alternative observées sur les échantillons $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$, dans le cadre du modèle des pièges hiérarchique [11, 30] où le vieillissement est décrit comme une marche au hasard dans un paysage d'énergie libre complexe modélisé par une collection de pièges (états métastables) organisés hiérarchiquement (sur un arbre) en fonction de la température (voir chapitre I.2). Il est alors possible de montrer [30], qu'après une trempe à $T < T_g$ et dans la limite $t \gg \omega^{-1}$, la susceptibilité alternative $\chi(\omega, t)$ s'écrit comme la somme d'une partie stationnaire $\chi_{eq}(\omega)$ et d'une partie non stationnaire $\chi_{ag}(\omega, t)$ qui elle-même s'écrit :

$$\chi_{ag}(\omega, t) = X \frac{q_{EA}}{T} \frac{\sin(\pi x)}{\pi} \Gamma(1-x) e^{-i\delta} (\omega t)^{x-1} \quad \text{où} \quad \delta = (\pi/2)(1-x) \quad (2.1)$$

Dans cette expression, $x = x(T)$ est un exposant qui décrit la structure de l'arbre hiérarchique. Celle-ci est formellement identique à celle du modèle de piège simple (à un niveau) à l'exception de la dépendance en température de l'exposant x qui est plus compliquée que la dépendance en T/T_g du modèle de piège simple. Le point important est que si on oublie le préfacteur, cette partie non stationnaire $\chi_{ag}(\omega, t)$ se réduit simplement à une loi de puissance $(\omega t)^{x-1}$ et on voit donc que ce modèle permet de rendre compte du comportement d'échelle observé dans les expériences.

Afin d'illustrer ce comportement d'échelle plus en détail, nous avons ajusté les relaxations des composantes en phase χ' et hors phase χ'' de la susceptibilité alternative mesurées sur les échantillons $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ à l'équation 2.1 que nous avons développée suivant

$$\chi(\omega, t) = \chi_{eq}(\omega) + \chi_{ag}(\omega t) \quad (2.2)$$

avec

$$\chi'_{eq}(\omega) = \chi_0 - A'_{eq} \cdot \omega^\alpha \quad \chi''_{eq}(\omega) = A''_{eq} \cdot \omega^\alpha \quad (2.3)$$

$$\chi'_{ag}(\omega t) = A'_{ag} \cdot (\omega t)^{-b} \quad \chi''_{ag}(\omega t) = A''_{ag} \cdot (\omega t)^{-b} \quad (2.4)$$

où $\{A'_{ag}, A''_{ag}, b, A'_{eq}, A''_{eq}, \chi_0, \alpha\}$ ont été pris comme paramètres libres.

Dans un premier temps, les courbes de relaxation de $\chi'(\omega, t)$ et $\chi''(\omega, t)$ correspondant aux différentes fréquences ω ont été ajustées à des lois de puissances du type $\chi(\omega, t) = \chi_{eq}(\omega) + A \cdot (\omega t)^{-b}$. Ceci nous a permis d'obtenir (A'_{ag}, A''_{ag}) , b et les parties stationnaires $(\chi'_{eq}(\omega), \chi''_{eq}(\omega))$. Puis dans un second temps, nous avons ajusté les parties stationnaires, déterminées précédemment, à l'équation 2.3 afin d'obtenir (A'_{eq}, A''_{eq}) , α et χ_0 . Les résultats de ces différents ajustements sont présentés, pour les deux échantillons $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$, sur les figures 2.2, 2.4, 2.6 et 2.8. Les

figures principales montrent les parties non stationnaires en fonction de ωt et illustrent leur comportement d'échelle tandis que les ajustements des parties stationnaires sont représentés en insert. Les valeurs des paramètres $\{A'_{ag}, A''_{ag}, b, A'_{eq}, A''_{eq}, \chi_0, \alpha, \}$ sont rassemblées dans les tableaux 8.1 et 8.2.

L'analyse précédente des relaxations de la susceptibilité alternative indique que le modèle des pièges et plus généralement la décomposition en somme d'une partie stationnaire et d'une partie non stationnaire fonction de ωt permettent de bien rendre compte du vieillissement isotherme dans les deux échantillons $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$.

TAB. 2.1 – Valeurs des paramètres des parties non stationnaires des relaxations des χ' et χ'' mesurées sur les échantillons $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ à différentes températures.

	T [K]	A' [emu/cm ³]	A'' [emu/cm ³]	b
$CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$	14	3.7×10^{-3}	9.5×10^{-4}	0.169
	12	3.2×10^{-3}	9.4×10^{-4}	0.190
$Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$	19	6.9×10^{-4}	1.9×10^{-4}	0.139
	15	6.0×10^{-4}	1.5×10^{-4}	0.148

TAB. 2.2 – Valeurs des paramètres des parties stationnaires des relaxations des χ' et χ'' mesurées sur les échantillons $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ à différentes températures.

	T [K]	χ_0 [emu/cm ³]	A'_{eq} [emu/cm ³]	A''_{eq} [emu/cm ³]	α
$CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$	14	0.049	5.4×10^{-3}	7.8×10^{-4}	0.090
	12	0.035	3.7×10^{-3}	5.4×10^{-4}	0.094
$Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$	19	0.0083	1.1×10^{-3}	2.0×10^{-4}	0.125
	15	0.0059	8.4×10^{-4}	1.9×10^{-4}	0.148

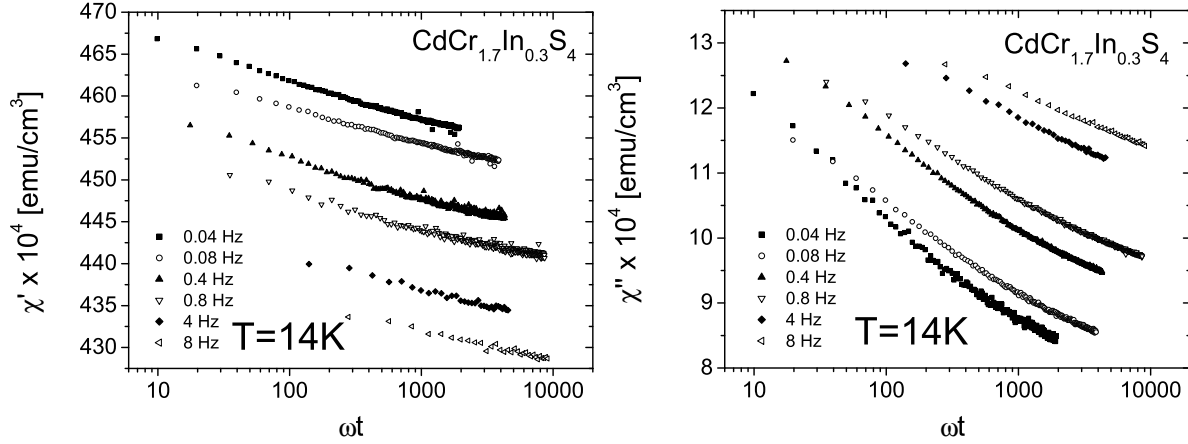


FIG. 2.1 – Relaxations de la susceptibilité alternative du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ à 14 K. A gauche : relaxations de χ' en fonction de ωt ; à droite : Relaxations de χ'' en fonction de ωt .

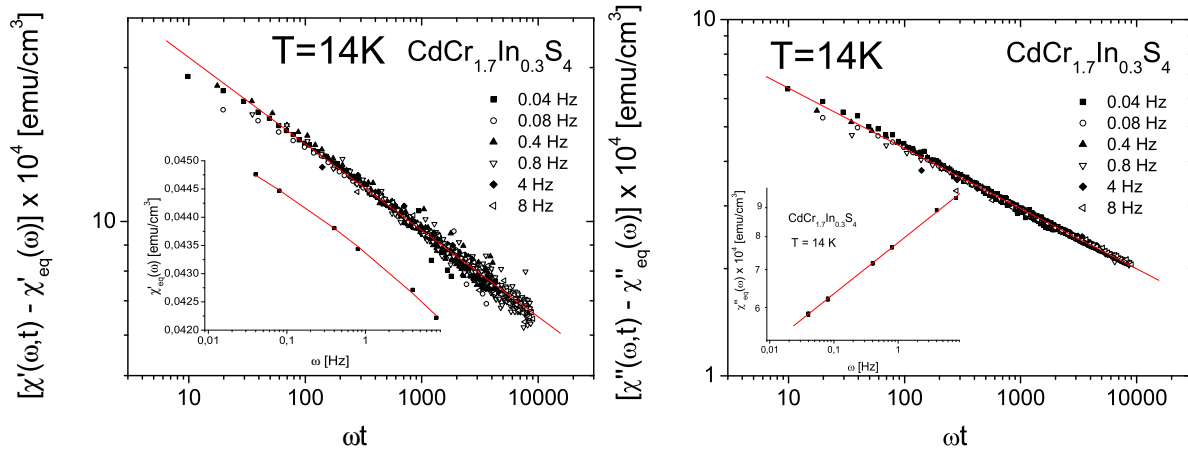


FIG. 2.2 – Scaling des relaxations de χ' (gauche) et χ'' (droite) du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ à 14 K après soustraction des parties stationnaires $\chi_{eq}(\omega)$ dans le modèle des pièges (échelles log-log). Les inserts montrent les ajustements des parties stationnaires $\chi_{eq}(\omega)$ (semi-log pour χ' et log-log pour χ'').

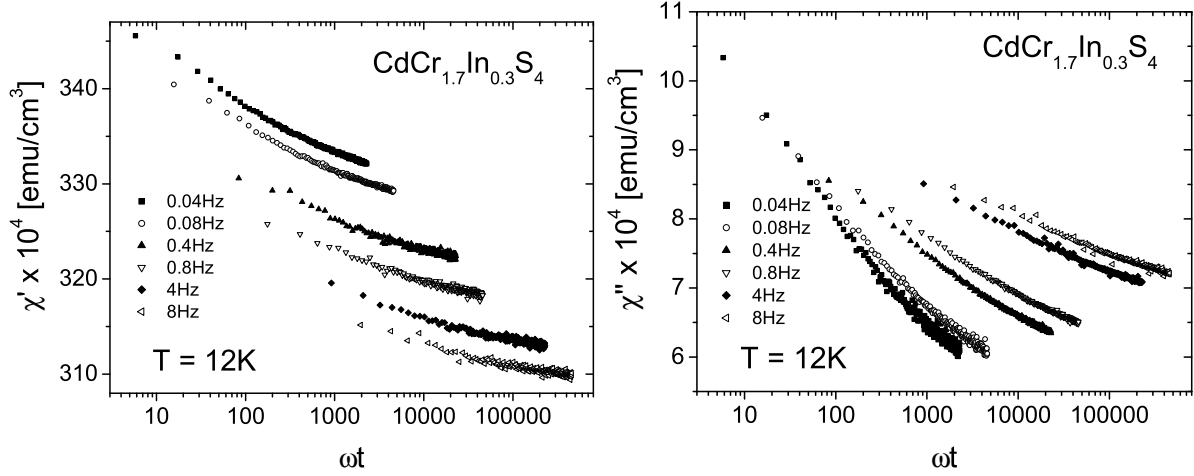


FIG. 2.3 – Relaxations de la susceptibilité alternative du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ à 12 K. A gauche : relaxations de χ' en fonction de ωt ; à droite : Relaxations de χ'' en fonction de ωt .

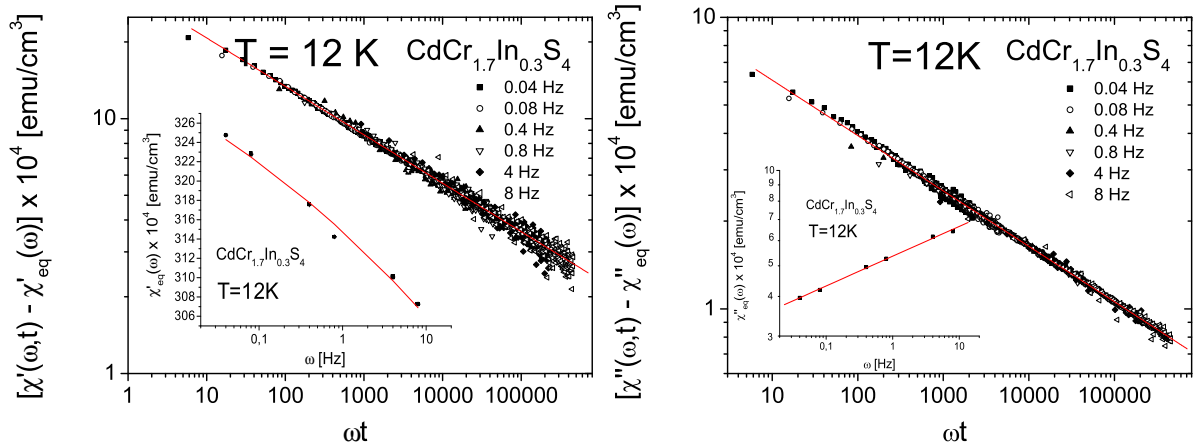


FIG. 2.4 – Scaling des relaxations de χ' (gauche) et χ'' (droite) du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ à 12 K après soustraction des parties stationnaires $\chi_{eq}(\omega)$ dans le modèle des pièges (échelles log-log). Les inserts montrent les ajustements des parties stationnaires $\chi_{eq}(\omega)$ (semi-log pour χ' et log-log pour χ'').

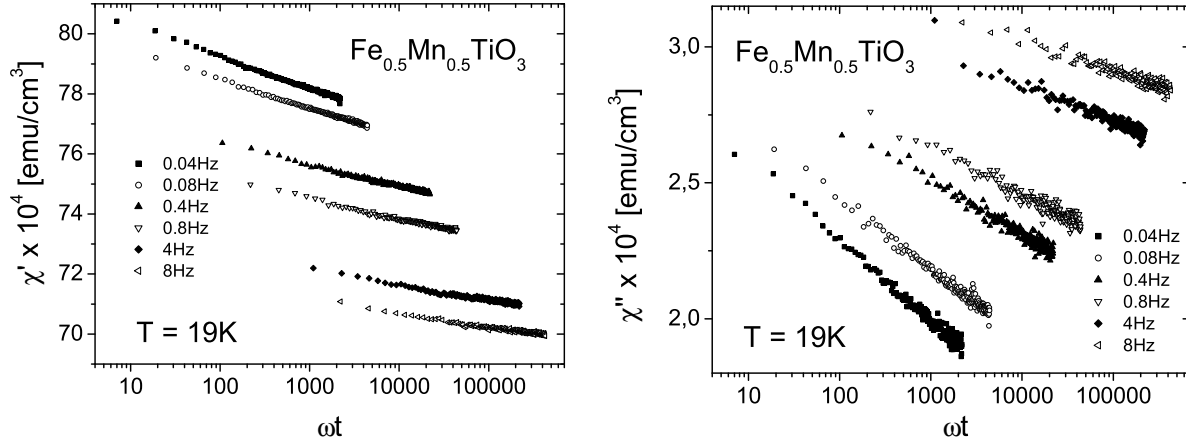


FIG. 2.5 – Relaxations de la susceptibilité alternative du verre de spin $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ à 19 K. A gauche : relaxations de χ' en fonction de ωt ; à droite : Relaxations de χ'' en fonction de ωt .

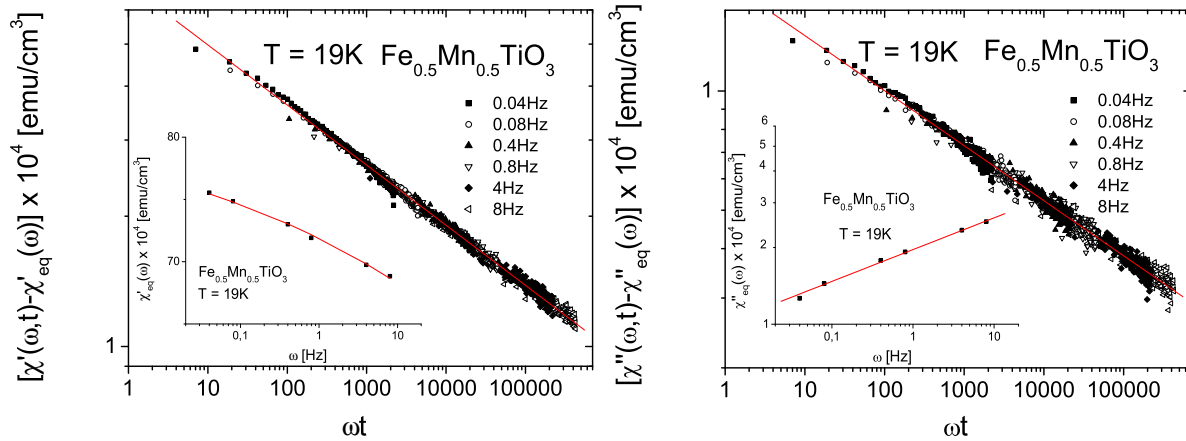


FIG. 2.6 – Scaling des relaxations de χ' (gauche) et χ'' (droite) du verre de spin $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ à 19 K après soustraction des parties stationnaires $\chi_{eq}(\omega)$ dans le modèle des pièges (échelles log-log). Les inserts montrent les ajustements des parties stationnaires $\chi_{eq}(\omega)$ (semi-log pour χ' et log-log pour χ'').

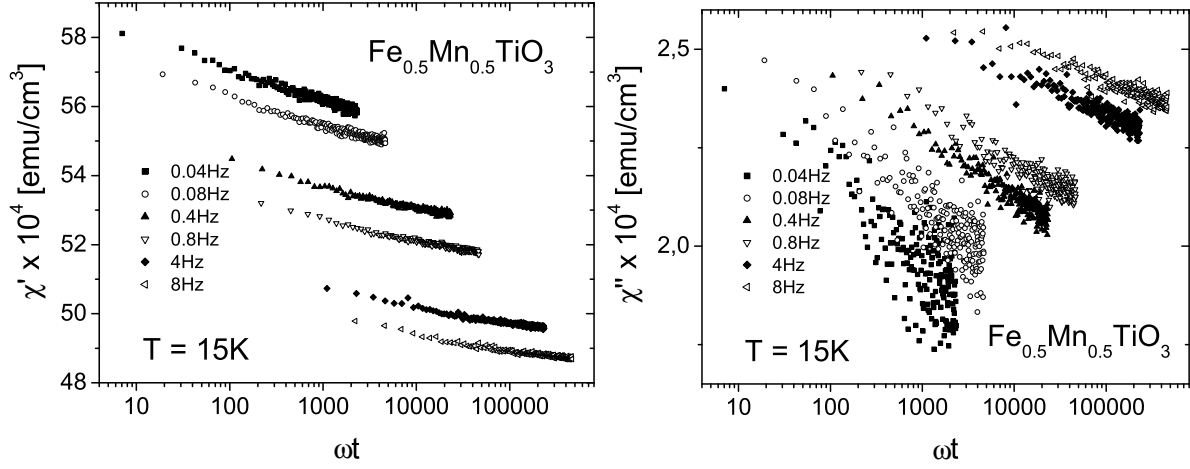


FIG. 2.7 – Relaxations de la susceptibilité alternative du verre de spin $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ à 15 K. A gauche : relaxations de χ' en fonction de ωt ; à droite : Relaxations de χ'' en fonction de ωt .

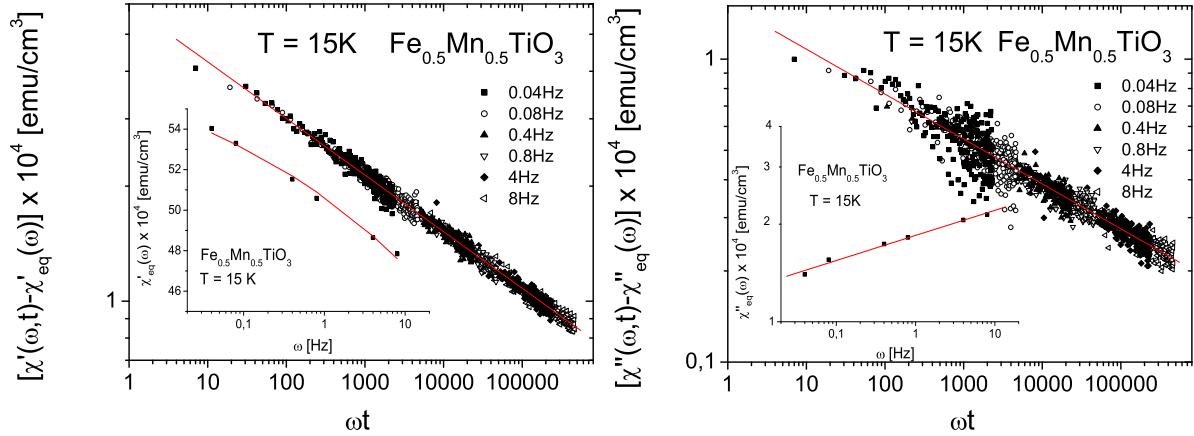


FIG. 2.8 – Scaling des relaxations de χ' (gauche) et χ'' (droite) du verre de spin $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ à 15 K après soustraction des parties stationnaires $\chi_{eq}(\omega)$ dans le modèle des pièges (échelles log-log). Les inserts montrent les ajustements des parties stationnaires $\chi_{eq}(\omega)$ (semi-log pour χ' et log-log pour χ'').

2.1.2 Analyse dans le modèle des gouttelettes

Dans le modèle des gouttelettes [31, 32, 33], le vieillissement observé après une trempe dans la phase verre de spin est décrit comme un processus de croissance de domaines d'ordre verre de spin. Il est prévu que la susceptibilité alternative obéisse à la loi d'échelle

$$\frac{\chi''(\omega, t) - \chi''_{eq}(\omega)}{\chi''_{eq}(\omega)} \propto \left(\frac{L_T(1/\omega)}{L_T(t)} \right)^{d-\theta} \quad (2.5)$$

où $L_T(t)$ est la taille typique des domaines et $L_T(1/\omega)$ la taille des gouttelettes polarisées par le champ magnétique alternatif.

En suivant la démarche de [69], nous avons ré-analysé les relaxations de susceptibilité alternative mesurées sur $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ dans le cadre du modèle des gouttelettes. Nous avons restreint notre analyse à la partie hors phase $\chi''(\omega, t)$ de la susceptibilité alternative. Il est alors prévu dans le modèle des gouttelettes :

$$\frac{\chi''(\omega, t) - \chi''_{eq}(\omega)}{\chi''_{eq}(\omega)} \propto \left(\frac{\log[t/\tau]}{\log[(1/\omega)/\tau]} \right)^{-\frac{d-\theta}{\psi}} \quad (2.6)$$

$$\chi''_{eq}(\omega) \propto (T \cdot \ln[(1/\omega)/\tau])^{-(1+\frac{\theta}{\psi})} \quad (2.7)$$

où d est la dimension d'espace ($= 3$ ici), θ et ψ les exposants qui apparaissent dans le modèle des gouttelettes et τ un temps d'essai microscopique.

Comme dans [69], nous avons utilisé un temps d'essai τ , dépendant de façon critique de la température, afin de prendre en compte l'effet des fluctuations critiques qui peut être important près de T_g . Plus précisément, nous avons utilisé :

$$\tau \sim \tau_0 \xi^z \quad \text{avec} \quad \xi \sim \left(\frac{T_g - T}{T_g} \right)^{-\nu} \quad (2.8)$$

où $\tau_0 \sim 10^{-12}$ s est le temps d'essai microscopique, ξ la longueur de corrélation et ν l'exposant critique qui décrit la divergence de cette longueur à T_g (z et ν sont donnés dans le tableau 7.2).

Il est alors possible, dans cette analyse, d'estimer les valeurs des deux exposants θ et ψ du modèle des gouttelettes. Pour cela, nous avons dans un premier temps ajusté à l'équation 2.6 les relaxations de χ'' en prenant $\chi''_{eq}(\omega)$ comme paramètre libre, puis dans un second temps, nous avons ajusté à l'équation 2.7 les $\chi''_{eq}(\omega)$ précédemment déterminés. Ces deux ajustements fournissent alors deux équations indépendantes pour θ et ψ et permettent de déterminer la valeur de ces exposants. Sur les figures 2.9 et 2.10, nous présentons le résultat des ajustements des relaxations de χ'' (les inserts montrent les ajustement des parties stationnaires $\chi''_{eq}(\omega)$). Les valeurs de θ et ψ , que nous avons estimées, ainsi que celle provenant de l'analyse de [69], sont rassemblées dans le tableau 8.3.

De façon assez surprenante, nos estimations de θ et ψ pour $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ diffèrent légèrement de celles obtenues dans [69]. Cette différence peut être liée au fait que, dans [69], l'analyse est appliquée simultanément aux relaxations à deux températures différentes 15 K et 17 K alors qu'on voit clairement sur l'échantillon $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ que θ et ψ dépendent de la température. Remarquons au passage que cette dépendance en température est assez surprenante puisque, dans le modèle des gouttelettes original [31, 32, 33], les exposants θ et ψ sont censés être indépendants de la température. Toutefois, si l'on fait abstraction de ce détail, nos résultats concordent avec ceux de [69], dans la mesure où ils semblent indiquer un exposant de barrière ψ plus grande dans le verre de spin Ising $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ que dans les échantillons Heisenberg $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Ag : Mn$.

TAB. 2.3 – Exposants θ et ψ issus de l'analyse dans le cadre du modèle des gouttelettes des relaxations de χ'' sur $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$. Les deux dernières lignes du tableau sont les estimations obtenues dans [69].

	T [K]	θ	ψ
$Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$	15	0.34	1.35
$CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$	14	0.20	0.64
	12	0.35	0.50
$Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ [69]	-	0.13	1.3
$Ag : Mn$ 11% [69]	-	0.6	0.8

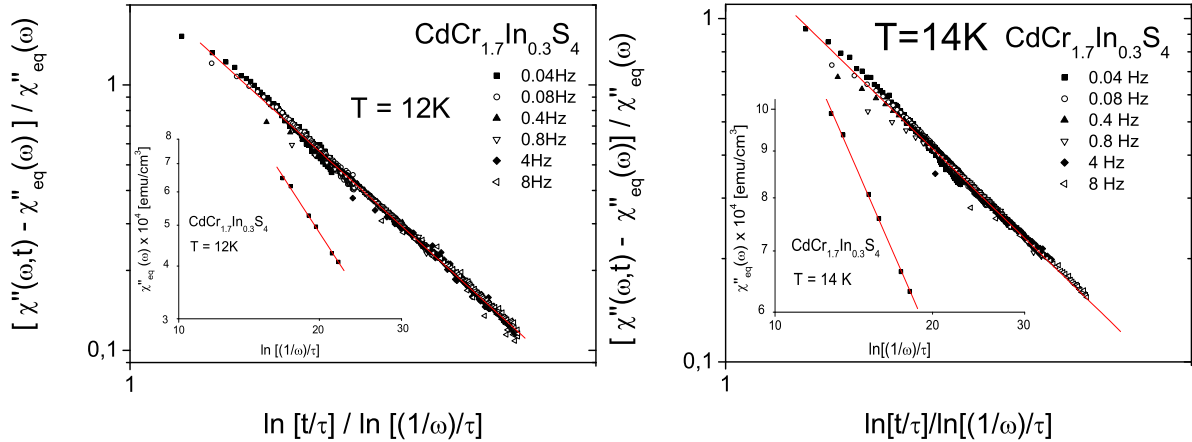


FIG. 2.9 – Scaling des relaxations de χ'' mesurées sur $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ dans le modèle des gouttelettes à 12 K (à gauche) et à 14 K (à droite).

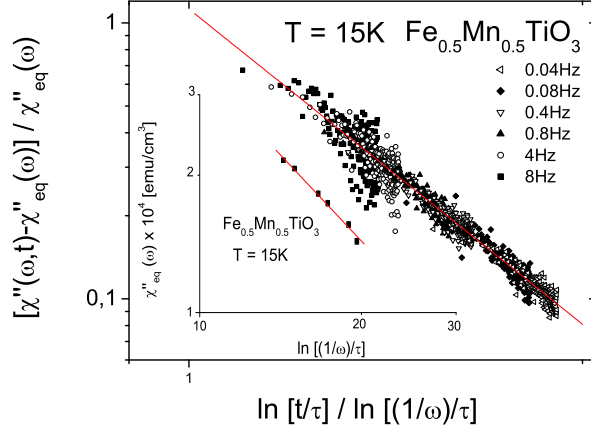


FIG. 2.10 – *Scaling des relaxations de χ'' à 15 K mesurées sur $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ dans le modèle des gouttelettes.*

2.2 Aimantation

Le phénomène de vieillissement dans les verres de spin, qui traduit leur lente évolution vers leur état d'équilibre, peut être observé non seulement sur la susceptibilité alternative mais aussi sur l'aimantation. Par exemple, il a été beaucoup étudié dans des expériences de relaxation d'aimantation (TRM ou ZFC), dans lesquelles on teste la réponse du verre de spin à une petite variation de champ appliquée (à partir de l'état FC ou ZFC) après avoir attendu un temps t_w à une température $T < T_g$. Dans ce cas, le vieillissement se traduit par une dépendance en t_w de la réponse qui montre que la dynamique est non stationnaire. Il est alors habituel de décomposer la relaxation d'aimantation (comme nous l'avons fait pour la relaxation de la susceptibilité alternative) en une somme d'une partie stationnaire $M_{eq}(t)$ et d'une partie non stationnaire $M_{ag}(t + t_w, t_w)$ qui décrit le vieillissement [10] :

$$M(t + t_w, t_w) = M_{eq}(t) + M_{ag}(t + t_w, t_w) \quad (2.9)$$

Le comportement en loi de puissance de la partie stationnaire $\chi_{eq}(\omega)$ de la relaxation de susceptibilité alternative suggère alors de prendre pour $M_{eq}(t)$ une loi de puissance du type :

$$M_{eq}(t) = A. \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{-\alpha} \quad (2.10)$$

Par ailleurs, la partie non stationnaire $M_{ag}(t + t_w, t_w)$ peut, elle aussi, être bien ajustée à une loi de puissance et obéit de plus à la loi d'échelle suivante :

$$M_{ag}(t + t_w, t_w) = M_{ag}(\lambda/t_w^\mu) \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{t_w}{1 - \mu} \left[\left(1 + \frac{t}{t_w}\right)^{1-\mu} - 1 \right] \quad (2.11)$$

où μ est un exposant proche de ~ 0.9 en champ faible. Cette loi d'échelle, un peu compliquée, se réduit simplement à t/t_w^μ pour $t \ll t_w$ ¹. Pour $t \sim t_w$, elle permet de prendre en compte le fait que le temps caractéristique est l'âge du système, c'est-à-dire le temps total passé dans la phase vitreuse $t_a = t + t_w$ (qui varie avec le temps t), et non simplement le temps d'attente t_w .

Analyse du vieillissement isotherme dans l'échantillon Au : Fe 8%

Nous nous sommes intéressés au vieillissement isotherme de l'échantillon Au : Fe 8%. Sa susceptibilité alternative étant trop faible pour permettre une étude précise (figure 1.3), nous avons étudié ce dernier au moyen d'expériences de relaxation d'aimantation thermo-rémanente (TRM). Pour cela, l'échantillon a été trempé depuis $T > T_g$ jusqu'à une température $T_m < T_g$ en présence d'un faible champ magnétique ($H = 50 \text{ Oe}$), puis maintenu à cette température pendant un temps d'attente t_w au bout duquel le champ magnétique a été coupé et la relaxation de l'aimantation mesurée. Plusieurs expériences correspondant à des valeurs différentes de t_w ont été réalisées, et afin d'étudier l'effet de la température, ces expériences ont été effectuées à deux températures de travail T_m distinctes ($16.5 \text{ K} \sim 0.7 T_g$ et $21 \text{ K} \sim 0.9 T_g$).

Le résultat de ces mesures est présenté sur les figures 2.11 et 2.12. Les figures de gauche montrent les TRM 'brutes' tandis que celles de droite montrent le résultat d'un scaling des différentes courbes de relaxation après soustraction d'une partie stationnaire ($A.(t/\tau_0)^{-\alpha}$) en fonction de la variable d'échelle λ/t_w^μ . Il s'agit là de la procédure de scaling standard utilisée dans les études du vieillissement dans les verres de spin [10]. Nos résultats montrent ainsi que les relaxations de TRM mesurées sur l'échantillon Au : Fe 8% sont bien décrites par cette loi d'échelle. Nous remarquons toutefois que le scaling est moins bon à 21 K qu'à 16.5 K . Ceci peut être lié à un changement qualitatif du comportement vieillissant à proximité de la température de gel T_g . Nous reviendrons sur ce point un peu plus tard dans les chapitres suivants lorsque nous aborderons l'effet des variations de températures sur le vieillissement.

Analyse dans le modèle des gouttelettes

Nous avons vu qu'il était possible de décrire assez bien le vieillissement isotherme observé sur la relaxation de susceptibilité alternative, à la fois dans le modèle des pièges

1. Cette situation où le vieillissement est bien décrit par une loi d'échelle du type t/t_w^μ avec $\mu < 1$ plutôt que par t/t_w est appelée 'sous vieillissement' (*sub aging*).

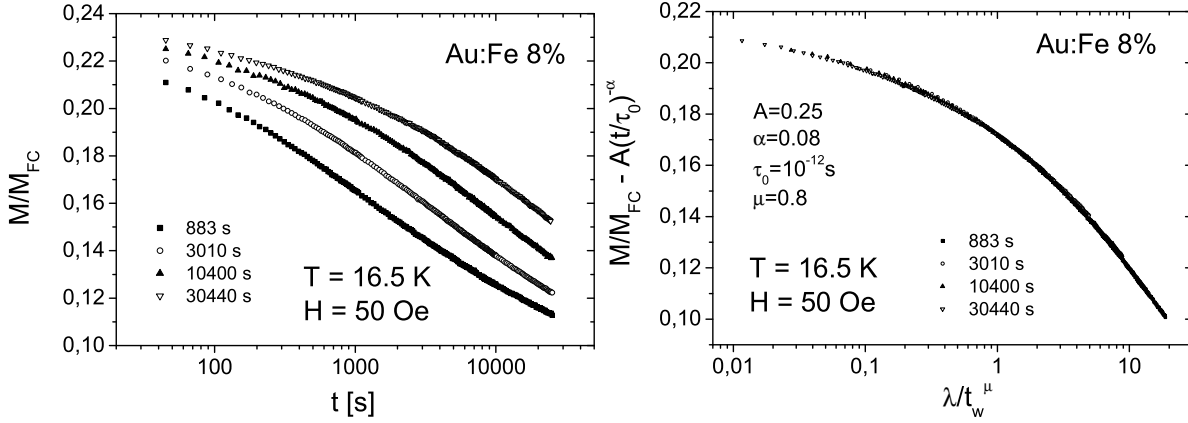


FIG. 2.11 – *A gauche : relaxations d'aimantation thermo-rémanente sur le composé verre de spin Au : Fe 8% à 16.5 K $\sim 0.7 T_g$ pour différents temps d'attente t_w ; à droite : scaling des courbes de relaxation de la figure de gauche.*

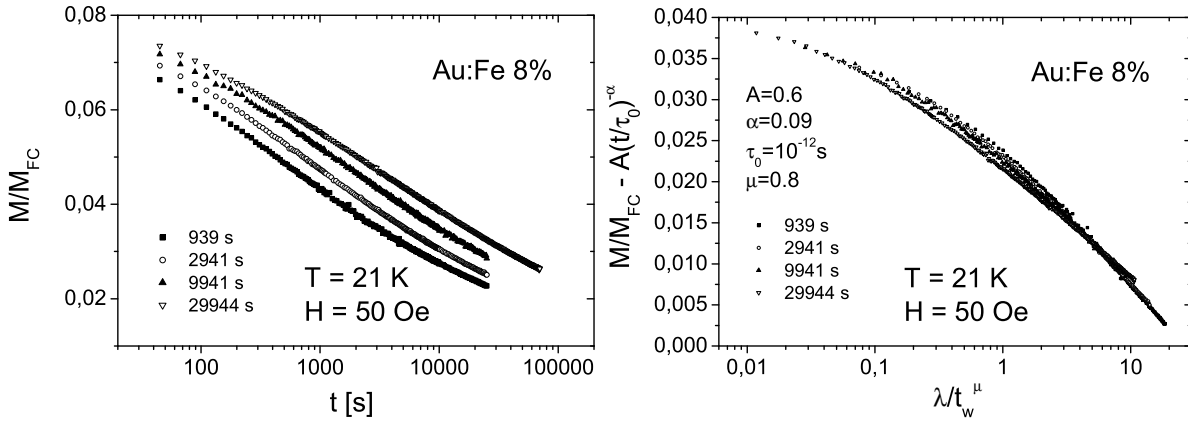


FIG. 2.12 – *A gauche : relaxations d'aimantation thermo-rémanente sur le composé verre de spin Au : Fe 8% à 21 K $\sim 0.9 T_g$ pour différents temps d'attente t_w ; à droite : scaling des courbes de relaxation de la figure de gauche.*

et dans le modèle des gouttelettes (si on fait abstraction de la dépendance en température des exposants θ et ψ). Il est légitime de se demander naturellement ce qu'il en est pour la relaxation d'aimantation.

Dans le modèle des gouttelettes [31, 32, 33] où le vieillissement isotherme après une trempe est décrit comme un processus de croissance de domaines, il est proposé d'écrire la relaxation d'aimantation comme le produit d'une partie d'équilibre (stationnaire) $M_{eq}(t)$ et d'une partie hors équilibre (non stationnaire) $M_{ag}(t + t_w, t_w)$:

$$M(t + t_w, t_w) = M_{eq}(t) \cdot M_{ag}(t + t_w, t_w) \quad (2.12)$$

La partie stationnaire s'écrit alors :

$$M_{eq}(t) \sim (\ln(t/\tau))^{-\frac{\theta}{\psi}} \quad (2.13)$$

et l'on obtient le comportement d'échelle suivant pour la partie non stationnaire :

$$M_{ag}(t + t_w, t_w) \sim \begin{cases} 1 & \text{pour } \left(\frac{\ln(t/\tau)}{\ln(t_w/\tau)} \right) \ll 1 \end{cases} \quad (2.14)$$

$$\sim \left(\frac{\ln(t/\tau)}{\ln(t_w/\tau)} \right)^{\frac{\theta-\lambda}{\psi}} \text{ pour } \left(\frac{\ln(t/\tau)}{\ln(t_w/\tau)} \right) \gg 1 \quad (2.15)$$

où θ et ψ sont les deux exposants du modèle et $\lambda = d/2$.

Nous avons essayé d'ajuster aux équations précédentes les relaxations d'aimantation thermo-rémanente, mesurées sur l'échantillon d'*Au : Fe 8%* (à 16.5 *K* et 21 *K*), afin de tester la validité du comportement d'échelle prévu par le modèle des gouttelettes. Pour cela, nous avons tracé $M(t + t_w, t_w) \times [\ln(t/\tau)]^{\theta/\psi}$ en fonction de la variable d'échelle $[\ln(t/\tau)/\ln(t_w/\tau)]$ (en prenant un τ critique²) puis nous avons essayé d'ajuster la valeur de θ/ψ pour superposer l'ensemble des courbes de relaxation. La figure 2.13 montre le meilleur ajustement que nous avons pu obtenir, pour les relaxations à 16.5 *K* et correspond à $\theta/\psi = 0.3$. On voit clairement que si les courbes se superposent bien à temps courts, dès que $t > t_w$ la qualité de cette superposition se dégrade. Le même comportement est observé à 21 *K* où le meilleur ajustement des données expérimentales (à temps courts) conduit à $\theta/\psi = 0.9$. Signalons enfin que notre résultat est en accord avec d'autres analyses précédentes réalisées sur des données expérimentales [30] et numériques [39].

On pourrait en conclure rapidement que la loi d'échelle en $[\ln(t/\tau)/\ln(t_w/\tau)]$ et le modèle des gouttelettes en général ne permettent pas de donner une description satisfaisante du vieillissement isotherme des verres de spin. Toutefois, on voit que pour des temps d'observation t courts devant l'âge du système $t + t_w$ (ce qui est toujours le cas, par exemple, dans les mesures de relaxation de susceptibilité alternative), les expériences

2. Nous avons pris $\tau = \tau_0(1 - T/T_c)^{-z\nu}$ avec $\tau_0 = 10^{-12}$ s et $z\nu = 6$ mais nous avons vérifié par ailleurs qu'un choix différent de τ n'affectait pas sensiblement les résultats.

sont finalement en accord avec ce modèle (si l'on fait abstraction des dépendances en température de θ et ψ). En fait, dans les expériences de relaxation d'aimantation, si on peut parfois atteindre le régime $t/t_w \gg 1$, on n'atteint en revanche jamais le régime asymptotique $[\ln(t/\tau)/\ln(t_w/\tau)] \gg 1$. Comme le montre la figure 2.13, ce rapport reste toujours de l'ordre de 1, à cause notamment de la forte contrainte imposée par les logarithmes. En conséquence, tout ce que l'on peut dire, puisque nous ne sommes pas capables d'atteindre le régime asymptotique du modèle des gouttelettes, est qu'à l'échelle des temps des expériences, le modèle des pièges donne une meilleure description du vieillissement isotherme que le modèle des gouttelettes.

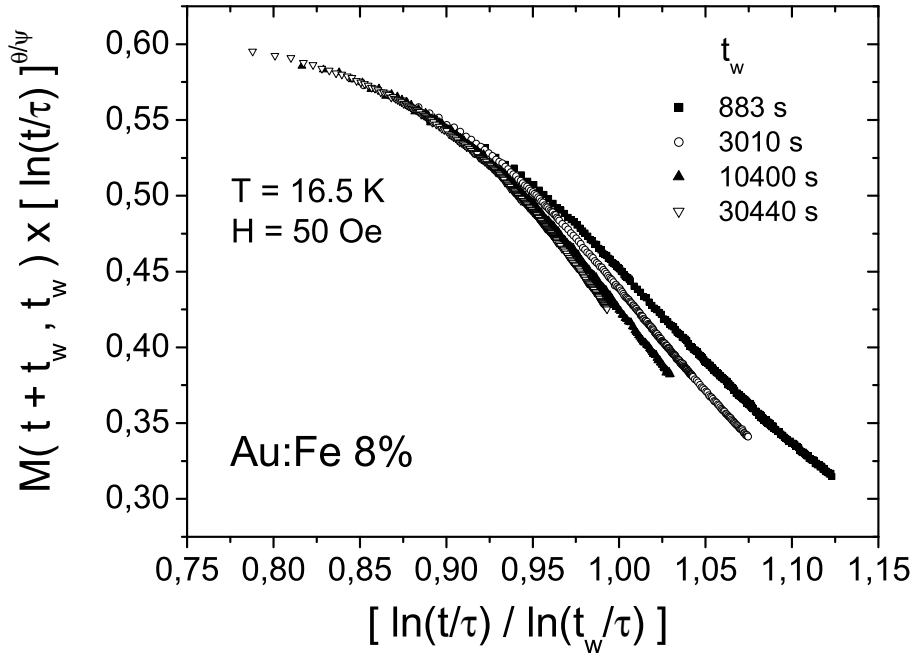


FIG. 2.13 – *Scaling des relaxations d'aimantation thermo-rémanente mesurées sur le verre de spin Au : Fe 8% à 16.5 K (figure 2.11) dans le cadre du modèle des gouttelettes.*

2.3 Simulations numériques

Nous terminons cette partie sur le vieillissement isotherme en rediscutant la façon dont il est étudié dans le modèle d'Edwards et Anderson.

Modèle d'Edwards et Anderson

Le vieillissement isotherme a été beaucoup étudié numériquement [39, 42, 44] dans le modèle d'Edwards et Anderson (EA) [70] défini par l'hamiltonien :

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} s_i s_j \quad (2.16)$$

où les s_i sont N spins d'Ising situés sur un réseau cubique à d dimensions de taille linéaire $L = N^{1/d}$ et où les J_{ij} sont des variables aléatoires gelées distribuées suivant une loi normale de moyenne 0 et de variance 1. La somme est étendue aux premiers voisins seulement. En dimension 3, de fortes évidences suggèrent une transition à $T_c = 0.95$.

Dans les simulations, la quantité généralement utilisée pour étudier le vieillissement est la fonction d'autocorrélation à deux temps $C(t + t_w, t_w)$ définie par :

$$C(t + t_w, t_w) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \overline{s_i(t + t_w) s_i(t_w)} \quad (2.17)$$

Parfois, la susceptibilité alternative $\chi(\omega, t_w)$, ou de façon équivalente la relaxation d'aimantation, est estimée au moyen du théorème de fluctuation-dissipation par la relation :

$$\chi(\omega, t_w) \equiv \frac{1 - C(t_w + \frac{1}{\omega}, t_w)}{T} \quad (2.18)$$

Le vieillissement isotherme est étudié en trempant initialement le système dans la phase verre de spin ($T < T_g$) depuis une température infinie (conditions initiales aléatoires) puis en le laissant évoluer vers son état d'équilibre.

Le calcul puis l'analyse de la fonction d'autocorrélation $C(t + t_w, t_w)$ en fonction du temps t montrent l'existence de deux régimes distincts : un régime stationnaire à temps courts $t \ll t_w$, où la corrélation décroît tout d'abord comme une loi de puissance du temps t et ne dépend pas de t_w , suivi d'un régime hors équilibre, vieillissant pour des temps plus longs $t \gg t_w$ où la décroissance s'accélère et devient fortement dépendante de t_w . Il est habituel de décomposer $C(t + t_w, t_w)$ en partie stationnaire $C_{eq}(t)$ et en une partie vieillissante $C_{aging}(t + t_w, t_w)$. Deux types de décomposition, additive ou multiplicative, peuvent alors être utilisés.

Dans le régime vieillissant, on trouve que la partie vieillissante $C_{aging}(t + t_w, t_w)$ obéit à une loi d'échelle en t/t_w . En revanche, la loi d'échelle en $\ln(t/\tau)/\ln(t_w/\tau)$, prédite par le modèle des gouttelettes [31, 32, 33], ne permet pas décrire les résultats [39].

Interprétation géométrique du vieillissement

Il est instructif d'essayer de se représenter la façon dont s'organisent les spins dans l'espace réel au cours du vieillissement. Il est en fait assez naturel d'imaginer qu'au cours du vieillissement les spins vont s'organiser de façon à minimiser leur énergie sur des distances de plus en plus grandes à partir d'un état initial aléatoire après la trempe. Expérimentalement, cette croissance d'une *longueur de cohérence* $\ell_T(t_w)$ est difficile à observer de par la nature aléatoire de l'ordre verre de spin mais elle a pu néanmoins être estimée indirectement [71] par une analyse de l'effet de l'amplitude du champ magnétique sur la relaxation d'aimantation. En revanche, il est assez facile de l'estimer dans les simulations numériques en considérant la fonction de corrélation à 4 points $C_4(r, t_w)$:

$$C_4(r, t_w) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \overline{< s_i^a(t_w) s_{i+r}(t_w)^a s_i^b(t_w) s_{i+r}(t_w)^b >} \quad (2.19)$$

où a et b sont deux copies du système partant de conditions initiales différentes et évoluant indépendamment. Cette fonction de corrélation peut être interprétée simplement comme la probabilité que deux spins séparés d'une distance r gardent la même orientation relative dans deux systèmes indépendants après un temps t_w . La forme fonctionnelle généralement utilisée pour ajuster les résultats est alors :

$$C_4(r, t_w) = \frac{1}{r^{\alpha(T)}} \mathcal{C}_4\left(\frac{r}{\ell_T(t_w)}\right) \quad (2.20)$$

où $\alpha(T)$ est un exposant qui dépend de la température et \mathcal{C}_4 une fonction d'échelle. A partir de cette forme fonctionnelle, il est possible d'extraire la longueur de cohérence $\ell_T(t_w)$. Les simulations montrent alors assez clairement que cette longueur de cohérence croît comme une loi de puissance du temps :

$$\ell_T(t_w) \sim \left(\frac{t_w}{\tau_0}\right)^{\frac{1}{z(T)}} \quad \text{où} \quad z(T) = z_c \frac{T_g}{T} \quad \text{avec} \quad z_c \sim 6 \quad (2.21)$$

Notons qu'une autre forme, que nous argumenterons dans le chapitre III.4, a été proposée récemment [72] et s'écrit :

$$t_w = \tau_0 \ell_T^{z_c} \exp\left(\frac{\Delta(T) \ell_T^\psi}{k_B T}\right) \quad (2.22)$$

Cette forme possède l'avantage d'être valide à la fois loin de T_g et près de T_g et est à peu près équivalente à la forme précédente à condition de remplacer l'exposant $z(T)$ par l'exposant effectif $z_{eff}(T)$:

$$z_{eff}(T) = \frac{d \log t}{d \log \ell} = z_c + \psi \frac{\Delta(T) \ell^\psi}{k_B T} \quad (2.23)$$

En particulier, elle décrit aussi bien les résultats pour $\ell_T(t_w)$.

3. RAJEUNISSEMENT ET MÉMOIRE I

Après avoir discuté le vieillissement isotherme dans le chapitre précédent, nous nous intéressons maintenant à l'effet des variations de température sur le vieillissement qui, dans les verres de spin, fait apparaître des effets remarquables de *rajeunissement* et de *mémoire* [15]. En fait, il a été remarqué depuis un moment déjà [13] que les verres de spin, contrairement aux systèmes vitreux plus conventionnels (verres, polymères), sont très peu sensibles à la vitesse de refroidissement. Plus précisément, dans la phase verre de spin, chaque pas supplémentaire de refroidissement tend à relancer les processus de vieillissement (rajeunissement) et à éloigner le système de son état d'équilibre. Pourtant, lorsqu'il est réchauffé, il est possible de retrouver la mémoire d'un vieillissement précédent effectué pendant le refroidissement.

3.1 *Rajeunissement et mémoire multiples*

La figure 3.1 montre le résultat d'une expérience réalisée sur le verre de spin isolant $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et dans laquelle nous avons essayé d'imprimer et de retrouver la mémoire de plusieurs vieillissements, effectués à des températures différentes pendant un refroidissement. La procédure expérimentale utilisée est schématisée en insert. L'échantillon a été refroidi par paliers de 2 K depuis 25 K $> T_g$ jusqu'à 3 K et vieilli pendant 2000 s pendant chaque palier (symboles ouverts). Il a ensuite été réchauffé continûment (1 mK/s) cette fois-ci, jusque 25 K (symboles pleins). Pendant toute l'histoire thermique, la susceptibilité alternative $\chi(\omega)$ a été mesurée pour une fréquence de $\omega = 0.1$ Hz. Sur la figure 3.1 on peut voir le résultat sur la partie hors phase χ'' en fonction de la température.

Au cours de chaque palier, le vieillissement (isotherme) est visible sur la relaxation vers le bas de χ'' au cours du temps. Nous observons, par ailleurs, que chaque pas de refroidissement ($\Delta T = 2$ K) produit un saut de χ'' (le niveau après ΔT est plus haut qu'avant) et une forte relance du vieillissement : c'est l'effet de rajeunissement. En fait, pour cette valeur de ΔT , la relaxation observée après la variation négative de température est identique à celle que l'on aurait obtenue en refroidissant directement l'échantillon depuis $T > T_g$. Pourtant, malgré ce fort rajeunissement, on voit, lorsqu'on réchauffe (progressivement) l'échantillon, que χ'' présente des creux caractéristiques précisément aux températures auxquelles on l'a laissé vieillir pendant le refroidissement. Ces creux montrent que l'échantillon a été capable de garder la mémoire des différents vieillissements effectués pendant le refroidissement.

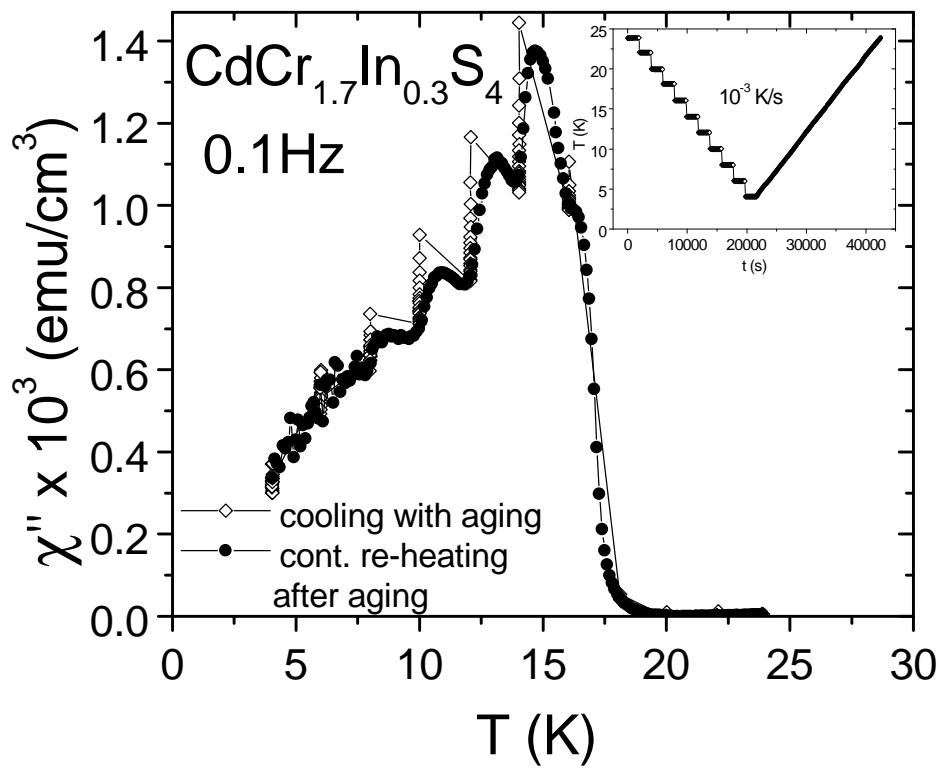


FIG. 3.1 – Mémoire multiple sur χ'' . L'échantillon $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ a été refroidi par paliers puis réchauffé progressivement (procédure expérimentale en insert).

Une interprétation hiérarchique

Cette expérience de rajeunissements et de mémoires multiples montre que le vieillissement dans les verres de spin est un processus très ‘spécifique’ de la température à laquelle il est effectué. Il est ainsi possible de mémoriser de façon indépendante la trace de plusieurs vieillissements effectués à des températures différentes pendant un refroidissement. Une image simple permettant d’interpréter les résultats expérimentaux consiste à supposer que les états métastables explorés par le verre de spin au cours de son vieillissement, sont organisés hiérarchiquement en fonction de la température [13].

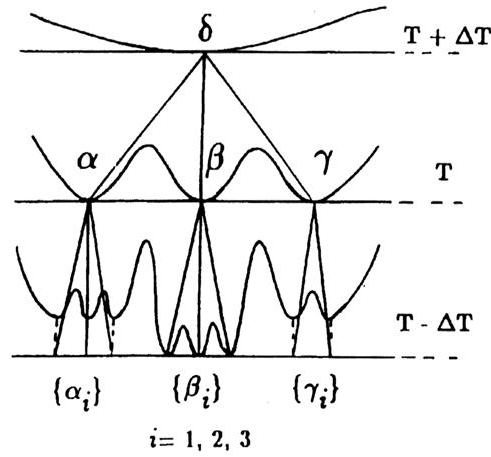


FIG. 3.2 – Représentation schématique de l’organisation hiérarchique en fonction de la température des états métastables que le verre de spin explore au cours de son vieillissement. Ici, les états métastables (α , β , γ , etc.) sont représentés sur un arbre qui se développe (subdivision) lorsque la température diminue.

Cette organisation hiérarchique en fonction de la température, inspirée de l’organisation hiérarchique des états purs qui apparaît dans la solution de Parisi du modèle champ moyen de verre de spin de Sherrington et Kirkpatrick [73], est schématisée sur la figure 3.2. Les états métastables ont été représentés sur un arbre dont les branches se développent à mesure que la température diminue. Dans cette image, après une trempe à une température T dans la phase verre de spin, le système va se trouver à un niveau de l’arbre et commencer à explorer les différents états métastables accessibles. L’effet de rajeunissement, observé lors d’une variation négative de température $\Delta T < 0$, correspond à la subdivision des états métastables α , β , γ à la température T en nouveaux états métastables ($\{\alpha_i\}$, $\{\beta_i\}$, $\{\gamma_i\}$) à une température inférieure $T - \Delta T$. Le système doit alors se rééquilibrer dans un nouveau paysage d’énergie libre, et finalement l’effet du $\Delta T < 0$ vis-à-vis de ces nouveaux états métastables est équivalent à celui d’une trempe depuis $T > T_g$. L’abaissement de température a permis de révéler les détails

plus fins de ce paysage¹. Si maintenant ΔT est suffisamment grand, alors au cours de l'évolution à basse température aucune transition ne se sera produite entre les états α , β et γ , lorsque le système sera réchauffé à la température T , les populations de ces états seront restées les mêmes et l'on retrouvera la mémoire de l'état atteint avant l'évolution à basse température.

L'existence de rajeunissements et de mémoires multiples nous montre que l'organisation des états métastables possède plusieurs niveaux. Cette image simple a été rendue plus quantitative dans le modèle des pièges sur un arbre de Bouchaud et Dean [30] et les simulations du modèle à énergie aléatoire généralisé (GREM) [75] montrent que cette image simple permet de rendre compte à la fois qualitativement et même quantitativement de ces effets de rajeunissement et de mémoire.

Une interprétation dans l'espace réel

Si l'image hiérarchique dans l'espace des états métastables précédente permet d'expliquer le résultat des expériences, elle ne dit rien en revanche sur la façon dont s'organisent les spins dans l'espace réel pour produire ces effets de rajeunissement et de mémoire. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le vieillissement isotherme pouvait être interprété géométriquement en termes d'une croissance d'une *longueur de cohérence* $\ell_T(t_w)$ en fonction du temps. Une forme fonctionnelle, que nous discuterons dans le prochain chapitre, permet de décrire assez bien les résultats à la fois près et loin de T_g et s'écrit :

$$t_w = \tau_0 \ell_T^{z_c} \exp\left(\frac{\Delta(T) \ell_T^\psi}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

Il est apparu qu'il fallait deux ingrédients pour produire les effets de rajeunissement et de mémoire.

- pour que l'on puisse retrouver la mémoire parfaite de plusieurs vieillissements effectués à des températures différentes pendant un refroidissement, il faut que les échelles de longueur des structures, que l'on fait croître au cours de ces vieillissements, soient très différentes (ceci afin qu'il n'y ait pas d'interférences entre les différents vieillissements). C'est dans cette forte séparation des échelles de longueur avec la température qui conduit à une hiérarchie d'échelles de longueur imbriquées qu'il faut chercher le lien avec l'organisation hiérarchique des états métastables discutée précédemment ;
- un autre ingrédient essentiel est nécessaire pour rendre compte de l'effet de rajeunissement. En effet, il faut que les petites échelles de longueur qui fluctuaient à l'équilibre à haute température soit mises hors d'équilibre lorsque la température

1. Le scénario est en fait un peu plus compliqué et on sait par ailleurs que parallèlement à cette révélation des détails plus fins, la hauteur des barrières séparant les différents états métastables croît lorsque la température diminue [74].

diminue. Ce phénomène se produit assez naturellement par le simple changement des poids de Boltzmann des différentes configurations avec la température.

La figure 3.3 montre l'évolution de la longueur de cohérence en fonction du temps pour différentes températures T . Nous voyons sur cette figure qu'aux échelles de temps expérimentales ($\sim 10^{15} \tau_0$, où τ_0 est le temps typique d'essai $\sim 10^{-12} s$), les échelles de longueurs se séparent fortement avec la température. Cette forte séparation permet alors de comprendre comment, dans les expériences, il est possible de faire croître des structures imbriquées à différentes échelles de longueur sans que celles-ci interfèrent entre elles (mémoire multiple).

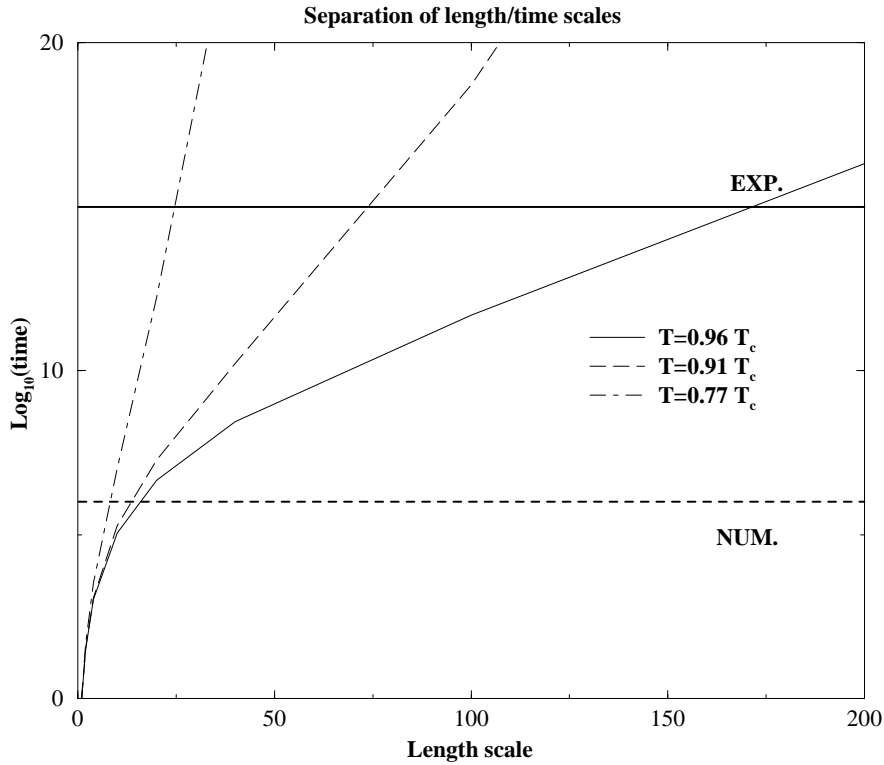


FIG. 3.3 – Séparation des échelles de longueur; d'après Bouchaud et al. [72].

Remarque : Sans détailler tout de suite, nous remarquons tout de même en examinant la figure 3.3 qu'aux échelles de temps des simulations numériques, qui sont typiquement de l'ordre de $10^6 \tau_0$ (où $\tau_0 = 1 \text{ MCS}$), cette séparation des échelles de longueur avec la température est beaucoup plus faible. Ce point, qui sera rediscuté un peu plus tard, est l'une des raisons proposées pour expliquer la difficulté à observer ces effets de rajeunissement et de mémoire dans les simulations.

3.2 Effet mémoire sur l'aimantation ZFC

Dans cette section, nous continuons notre exploration des effets de rajeunissement et de mémoire en présentant le résultat d'expériences qui montrent ces effets sur la dépendance en température de l'aimantation ZFC. La procédure expérimentale, proposée dans [76], est très semblable à celle permettant de visualiser ces effets sur la dépendance en température de la susceptibilité alternative. Elle consiste à mesurer l'aimantation ZFC d'un échantillon verre de spin après un refroidissement sous champ nul interrompu par un ou plusieurs paliers de vieillissement à une température intermédiaire. Le résultat est ensuite comparé à celui d'une expérience de référence dans laquelle l'échantillon est refroidi directement sans arrêt.

Cette procédure a été utilisée sur les échantillons $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Au : Fe\ 8\%$.

3.2.1 Mémoire simple et double

Dans une première expérience, nous avons tenté d'imprimer la mémoire de deux vieillissements effectués à des températures différentes pendant un refroidissement. Les échantillons ont donc été refroidis sous champ nul depuis $T > T_g$ jusqu'à 3 K ou 5 K avec deux interruptions à $T_1 = 14\ K$ (pendant $t_{w1} = 10000\ s$) et $T_2 = 9.5\ K$ (pendant $t_{w2} = 30000\ s$) pour le $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et à $T_1 = 18\ K$ ($t_{w1} = 10000\ s$) et $T_2 = 12\ K$ ($t_{w2} = 10000\ s$) pour l' $Au : Fe\ 8\%$ ². A basse température, un petit champ magnétique a ensuite été appliqué et l'aimantation a été mesurée en réchauffant les deux échantillons jusqu'à $T > T_g$.

Le résultat de ces expériences (cercles ouverts sur les figures 3.4 et 3.5) est comparé à des courbes d'aimantation ZFC de référence M_{ref} obtenues après un refroidissement direct (lignes en trait plein). Les figures de droite montrent la différence $[M - M_{ref}]/M_{ref}$ entre l'aimantation M obtenue après ces deux vieillissements et la référence M_{ref} (en pourcentage de celle-ci). Nous avons effectué par ailleurs, parallèlement à ces expériences de double mémoire, pour chaque échantillon les expériences de mémoire simple correspondant à un arrêt pendant t_{w1} à T_1 (triangles pleins) et un arrêt pendant t_{w2} à T_2 (étoiles pleines).

Les figures 3.4 et 3.5 (à la fois les résultats bruts à gauche et les différences à droite) montrent clairement l'existence de creux dans la dépendance en température de l'aimantation ZFC aux températures auxquelles les échantillons ont vieilli pendant le refroidissement. Ces creux, très bien marqués, sont l'analogue des creux observés sur la dépendance en température de la partie hors phase χ'' de la susceptibilité alternative (figure 3.1). Ils montrent que ces deux échantillons ont été capables de garder une mémoire 'spécifique' des vieillissements effectués à deux températures différentes pendant le refroidissement.

². Dans l'échantillon $Au : Fe\ 8\%$, la durée du deuxième palier de vieillissement a été réduite à 10000 s au lieu de 30000 s pour minimiser le temps de mesure. Le vieillissement étant 'logarithmique en temps', cette réduction n'affecte pas beaucoup les résultats.

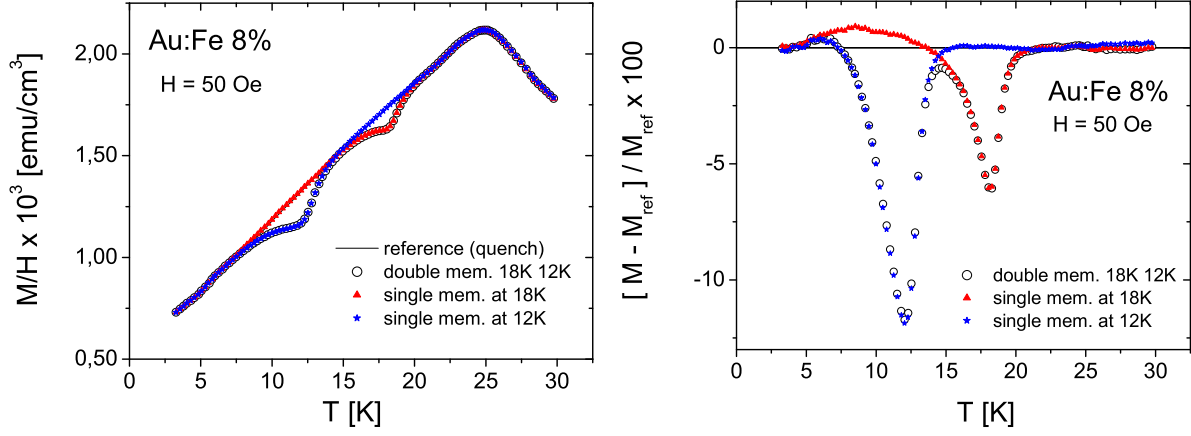


FIG. 3.4 – A gauche : expérience de mémoire double à 18 K et 12 K sur l'aimantation ZFC du verre de spin métallique Au : Fe 8%. L'aimantation a été mesurée en chauffant l'échantillon après différents refroidissements sous champ nul. Ligne en trait plein : refroidissement direct (référence). Cercles ouverts : refroidissement avec deux paliers à 18 K et 12 K de 10000 s. Triangles pleins : refroidissement avec un palier de 10000 s à 18 K. Etoiles pleines : refroidissement avec un palier de 10000 s à 12 K ; à droite : différences entre les courbes de la figure de gauche et la référence (en % de celle-ci), mêmes conventions.

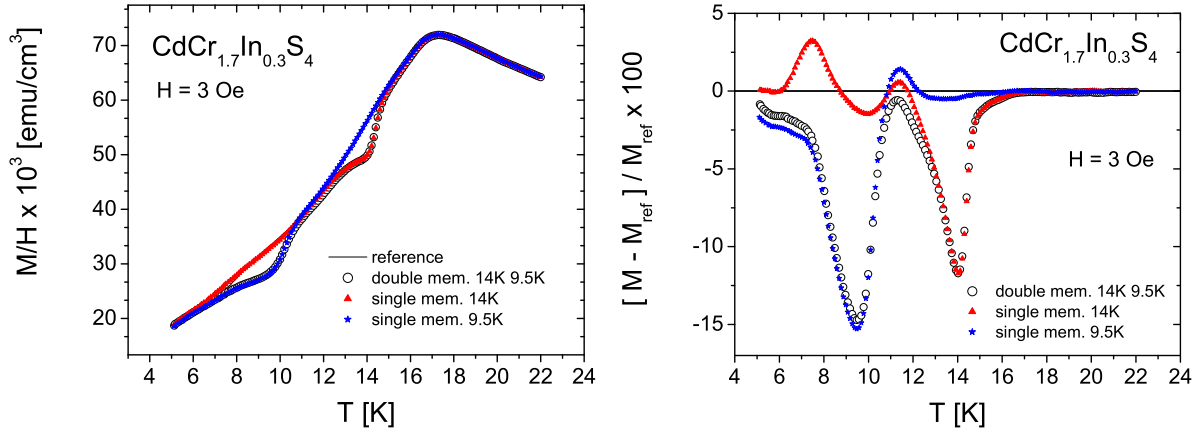


FIG. 3.5 – A gauche : expérience de mémoire double à 14 K et 9.5 K sur l'aimantation ZFC du verre de spin isolant $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$. Mêmes conventions que sur la figure 3.4 excepté la durée de 30000 s du palier à 9.5 K ; à droite : différences à la référence, mêmes conventions.

En particulier, on voit qu'en dehors de ces creux la différence à la référence revient rapidement à 0, ce qui montre que le vieillissement à une température donnée n'influence qu'un très petit voisinage autour de cette température. Il s'agit là d'une manifestation de l'effet de rajeunissement. La comparaison des creux observés dans l'expérience de mémoire double (cercles ouverts) avec ceux des expériences de mémoire simple (triangles et étoiles pleines) montre de plus que la double mémoire est à peu près égale à la somme des mémoires simples. Dans l'expérience de mémoire double, le vieillissement à T_2 n'a donc eu aucun effet sur celui effectué à $T_1 > T_2$.

Vers une comparaison plus quantitative

Nous avons essayé de comparer plus quantitativement ces creux de mémoire observés dans les deux échantillons $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Au : Fe\ 8\%$. Pour cela, on peut s'intéresser par exemple à l'amplitude totale A et à la largeur à mi-hauteur w de ces creux. Toutefois, il faut faire attention car ces deux grandeurs caractéristiques peuvent dépendre de plusieurs paramètres tels que la température de vieillissement T_m , le temps d'attente t_w , la vitesse de variation de la température $|dT/dt|$, etc. Par exemple, à température T_m fixée, on trouve qu'à la fois A et w augmentent à peu près logarithmiquement et de la même manière avec le temps t_w que l'on a attendu à T_m pendant le refroidissement. Pour pouvoir comparer les deux échantillons, il faut donc fixer ce temps t_w . Par ailleurs, l'amplitude du creux dépend aussi de la température T_m , il est donc préférable de comparer des creux à des températures équivalentes en unité de T_g par exemple (toutefois, les dépendances précédentes ne sont pas les mêmes pour différents échantillons et la comparaison des amplitudes reste délicate). En revanche, une grandeur plus intéressante est le rapport de cette amplitude à la largeur à mi-hauteur ou son inverse w/A qui lui dépend assez peu de t_w .

Pour comparer les deux échantillons $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Au : Fe\ 8\%$ nous avons donc réalisé deux nouvelles expériences de mémoire simple (procédure identique à celles décrites plus haut) à deux températures équivalentes en unité de T_g ($T_m = 12\ K \sim 0.7\ T_g$ pour le premier et $T_m = 16.5\ K \sim 0.7\ T_g$ pour le second) et pour un temps de vieillissement $t_w = 10000\ s$ fixé. La figure 3.6 montre les creux de mémoire que nous avons obtenus sur l'aimantation de ces deux échantillons en fonction de la température en unité réduite T/T_g . Pour s'affranchir de la différence des amplitudes et obtenir une lecture directe du rapport w/A , nous avons normalisé les deux courbes de façon à ce que l'amplitude des creux soit égale à 1. L'observation de la figure montre de façon inattendue que les creux du $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et d' $Au : Fe\ 8\%$ sont très bien superposés. On trouve un rapport $w/A = 0.1\ T_g$ (à $0.7\ T_g$). Le comportement de ces deux échantillons est donc vraiment très semblable (à $0.7\ T_g$).

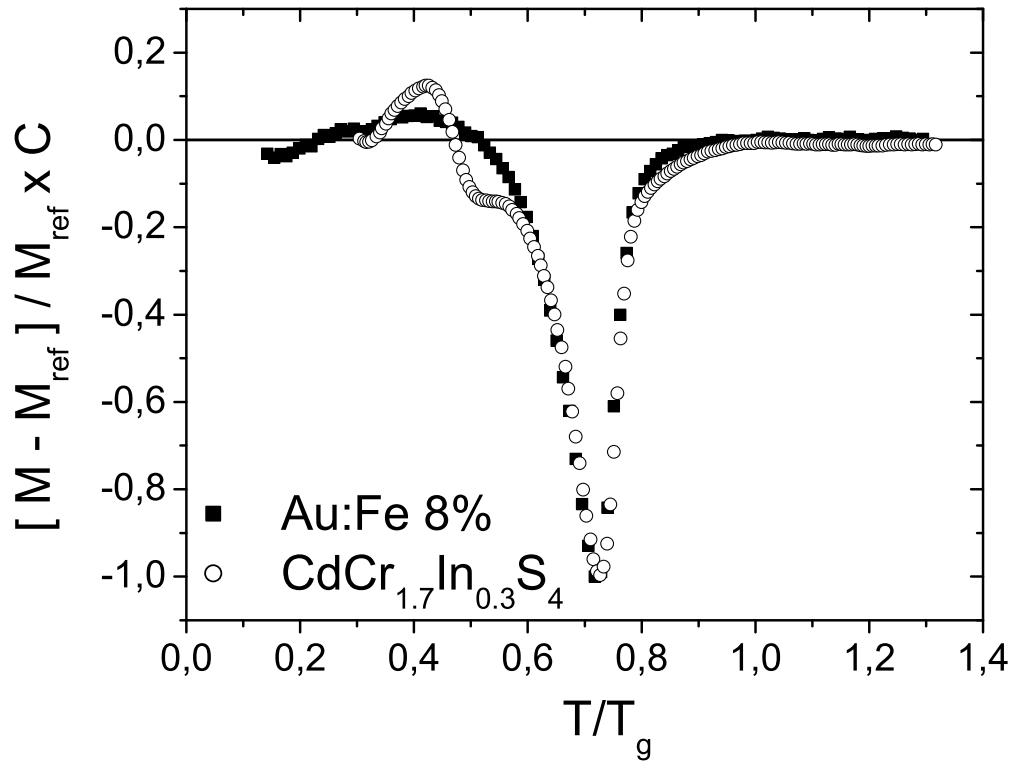


FIG. 3.6 – Comparaison des creux de mémoire à $0.7 T_g$ ($t_w = 10000$ s) sur l'aimantation ZFC des échantillons $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ et $\text{Au} : \text{Fe}$ 8%. Les courbes ont été normalisées (constante C) de façon à ce que l'amplitude des creux soit égale à 1.

3.2.2 Mémoire multiple et refroidissement continu

Dans une deuxième expérience, nous avons essayé, comme nous l'avions fait sur la susceptibilité alternative du verre de spin $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, de voir combien de vieillissements il était possible de mémoriser dans le verre de spin $Au : Fe$ 8%. L'échantillon a pour cela été refroidi sous champ magnétique nul par palier de 3 K de durée $t_w = 3600$ s depuis 30 K $> T_g$ jusqu'à 3 K. A cette température, un petit champ magnétique $H = 50$ Oe a été appliqué et l'aimantation a été mesurée en réchauffant progressivement l'échantillon jusque $T > T_g$. Le résultat de cette expérience (symboles) ainsi qu'une courbe de référence obtenue en refroidissant directement (~ 80 mK/s) l'échantillon jusqu'à 3 K (trait plein fin) sont présentés sur la figure 3.7 (gauche). Une autre courbe de référence, obtenue cette fois-ci en refroidissant lentement (~ 4 mK/s) l'échantillon a également été ajoutée sur la figure (ligne en trait plein épais) pour permettre des comparaisons. La figure de droite montre comme dans les cas précédents la différence entre les deux courbes correspondant aux refroidissements par paliers et lent et la courbe de référence correspondant à un refroidissement direct.

La première observation que nous pouvons faire en regardant la figure 3.7 et plus particulièrement celle de droite (différences) est que, dans le cas de l'expérience où l'échantillon a été refroidi par paliers, l'aimantation présente des creux marqués aux températures des différents paliers. L'échantillon a ainsi gardé la mémoire des différents vieillissements effectués à température constante pendant les paliers. Toutefois, contrairement à l'expérience de double mémoire (figure 3.4) où les creux de mémoire étaient bien séparés, cette fois-ci les creux interfèrent les uns avec les autres et il en résulte une différence continue importante sur la gamme de température $T < T_g$. En fait, si l'on regarde la différence correspondant à l'expérience dans laquelle l'échantillon a été refroidi continûment mais lentement, on observe la même structure, c'est-à-dire une différence importante sous toute la gamme de température et maximale pour $T \sim 12$ K $\sim 0.5 T_g$.

Ces deux expériences ainsi que les précédentes montrent que le vieillissement dans les verres de spin est très 'spécifique' en température dans la mesure où l'on peut enregistrer indépendamment la mémoire de plusieurs vieillissements effectués à des températures différentes pendant un refroidissement. Toutefois, lorsqu'on cherche à multiplier le nombre de mémoires (lorsque l'on réduit l'écart entre les températures de vieillissement), on s'aperçoit que l'on retrouve un comportement vitreux plus classique puisque ces mémoires interfèrent et font apparaître une contribution 'cumulative' en température. Le refroidissement continu apparaît ici alors comme la 'figure d'interférence' d'une infinité de mémoires.

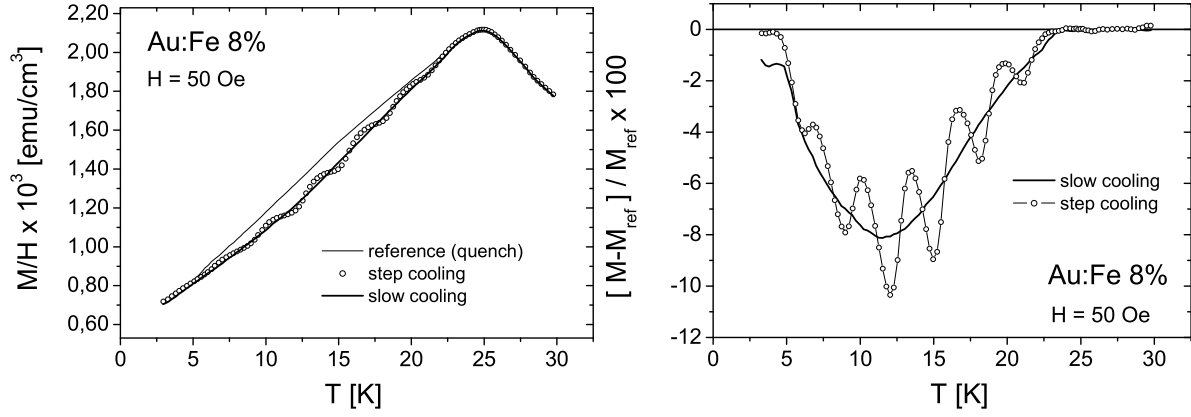


FIG. 3.7 – *A gauche : expérience de mémoire multiple sur l'aimantation ZFC du verre de spin métallique Au : Fe 8%. L'échantillon a été refroidi sous champ nul par paliers de 3 K de durée $t_w = 3600$ s de 30 K à 3 K puis son aimantation a été mesurée en réchauffant progressivement après avoir appliqué un petit champ magnétique (symboles). Le résultat est comparé une expérience de référence dans laquelle l'échantillon est refroidi directement (ligne en trait plein fin) et à une autre dans laquelle il est refroidi lentement (~ 4 mK/s, ligne en trait épais); à droite : mêmes expériences sur les différences à la référence de refroidissement rapide.*

4. RAJEUNISSEMENT ET MÉMOIRE II

Dans ce chapitre, nous poursuivons l'étude des effets de rajeunissement et de mémoire abordée dans le chapitre précédent en prenant cette fois-ci un point de vue un peu plus quantitatif. Après une comparaison entre simulation numérique et expérience, nous présentons une étude plus détaillée de l'effet de petites variations de température sur le vieillissement dans des verres de spin d'anisotropies différentes et montrons l'existence d'un effet important de l'anisotropie sur cette phénoménologie.

4.1 Comparaison expériences - simulations

Les simulations numériques constituent un outil extrêmement efficace pour l'étude du vieillissement dans les verres de spin dans la mesure où elles permettent de calculer un grand nombre de grandeurs physiques, difficilement accessibles voire même inaccessibles expérimentalement. Si pendant longtemps la majeure partie des études a été consacrée au vieillissement isotherme, récemment, en revanche, une attention toute particulière a été portée à l'effet des variations de température sur le vieillissement. Ainsi, il existe maintenant des résultats de simulations numériques réalisées avec des procédures identiques à celles utilisées dans les expériences pour étudier les effets de rajeunissement et de mémoire [77, 43, 44, 78].

Un résultat important qui ressort des différents travaux cités précédemment est la difficulté à faire apparaître des effets clairs de rajeunissement et de mémoire dans les simulations numériques du modèle d'Edwards et Anderson à 3 dimensions (3dEA) [77, 43]. Au lieu d'un vieillissement 'spécifique' en température (comme celui observé dans les expériences), on trouve un vieillissement essentiellement 'cumulatif' en température, et les analyses du type croissance de domaine montrent que la taille typique des domaines $R(t_w)$ croît continuellement dans la phase basse température quel que soit $T < T_g$.

Afin d'illustrer ce comportement, nous avons reproduit sur la figure 4.1 (gauche) le résultat d'une simulation d'un cycle négatif de température sur le modèle 3dEA [77]. La grandeur représentée $\tilde{\chi}_{[T(t)]}(\tau_w, t)$ est une estimation de la susceptibilité ZFC obtenue à partir de la fonction d'autocorrélation. C'est aussi une bonne estimation de la partie réelle de la susceptibilité alternative. La procédure utilisée dans la simulation a consisté à tremper le système depuis $T > T_g \sim 0.95$ jusqu'à une température $T_1 = 0.8$, à le laisser vieillir à cette température pendant un temps t_{w1} puis à le soumettre à un cycle négatif de température à $T_2 = 0.6 < T_1$ de durée t_{w2} avant de le ramener finalement à

T_1 . La figure montre le résultat (symboles pleins) de cette expérience numérique ainsi que deux courbes de référence correspondant à des relaxations isothermes de $\tilde{\chi}$ à T_1 et T_2 (lignes en trait plein).

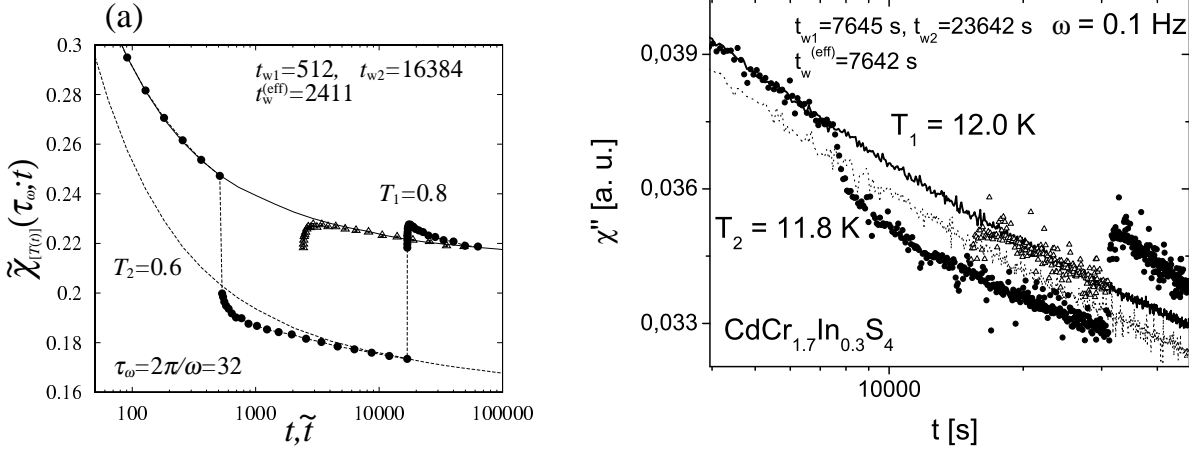


FIG. 4.1 – A gauche : cycle négatif de température dans le modèle d'Edwards et Anderson (simulation numérique); d'après Komori et al. [77]; à droite : cycle négatif de température dans le verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ (expérience).

On voit clairement que dans cette simulation, contrairement à ce qui est généralement observé dans les expériences, le passage de $T_1 \rightarrow T_2 < T_1$ ne s'accompagne pas d'une forte relance du vieillissement (pas de rajeunissement) : après un régime transitoire, la susceptibilité rejoint la courbe de référence correspondant à un vieillissement isotherme à T_2 . De même, au retour du cycle $T_2 \rightarrow T_1$, on n'observe pas non plus d'effet de mémoire puisque le niveau de $\tilde{\chi}$ après le cycle est plus faible que celui atteint juste avant le cycle. Dans cette expérience de cycle négatif de température, le vieillissement à T_2 s'est donc 'additionné' à celui effectué à T_1 . On peut alors estimer simplement cette contribution effective du vieillissement réalisé à T_2 sur celui à T_1 en essayant de superposer le mieux possible, par un décalage des temps, la relaxation de $\tilde{\chi}$ qui a lieu après le cycle (symboles ouverts sur la figure) sur la courbe de relaxation isotherme de référence à T_1 . L'effet du vieillissement à T_2 se traduit par le fait qu'il n'est pas possible de mettre bout à bout les deux relaxations à T_1 . L'écart temporel résiduel entre ces deux relaxations est alors le temps effectif $t_w^{(eff)} < t_{w2}$ à T_1 correspondant au vieillissement effectué pendant t_{w2} à T_2 .

En fait, dans les expériences, on rencontre aussi des situations où le vieillissement cesse d'être 'spécifique' en température pour devenir 'cumulatif' (en température). C'est le cas, par exemple, dans les expériences de cycles négatifs de température $T \rightarrow T - \Delta T \rightarrow T$ dans la limite $\Delta T \rightarrow 0$ [14]. Afin d'illustrer ce point, nous montrons sur la figure 4.1 (droite) le résultat d'une telle expérience de cycle négatif de température

à $T_1 = 12\text{ K}$ réalisée pour un petit $\Delta T = T_1 - T_2 = 0.2\text{ K}$ sur le verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$. Pour pouvoir construire une figure similaire à celle des simulations, nous avons de plus mesuré deux courbes de relaxation isotherme de référence à T_1 et T_2 . La ressemblance entre les deux figures (gauche et droite) est frappante. Pourtant, les ΔT utilisés dans les expériences et dans les simulations, rapportés à T ou à T_g sont très différents. L'effet d'une variation de température sur le vieillissement est donc beaucoup plus faible dans les simulations que dans les expériences. Une autre différence, bien sûr, est aussi dans les échelles de temps mises en jeu ($\sim 10^6 \tau_0$ dans les simulations et $\sim 10^{15} \tau_0$ dans les expériences).

Depuis, des simulations [44] ont permis de mettre en évidence des effets de rajeunissement et de mémoire un peu plus nets dans le modèle d'Edwards et Anderson à 4 dimensions.

Toutefois, la comparaison des simulations numériques avec les expériences soulève plusieurs problèmes qui peuvent être à l'origine de la difficulté à observer numériquement les effets de rajeunissement et de mémoire. Premièrement, comme nous venons de le souligner, les échelles de temps et de longueur accessibles dans les simulations numériques sont toujours très inférieures à celles sondées dans les expériences. Il n'est donc pas évident que la hiérarchie des échelles de longueur, invoquée pour expliquer les phénomènes de mémoire multiple, puisse exister dans les simulations numériques. Une autre différence importante est la nature des spins. En effet, dans le modèle d'Edwards et Anderson, les spins sont des spins d'Ising (± 1) alors que les phénomènes de rajeunissement et de mémoire n'ont été étudiés que dans des verres de spin qui ont généralement une faible anisotropie, c'est-à-dire que les spins sont mieux décrits comme des spins d'Heisenberg (à trois composantes). Cette dernière différence nous a incité à étudier plus en détail les phénomènes de rajeunissement et de mémoire dans un composé verre de spin de type Ising, le $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ que nous développons maintenant.

4.2 Effet de rajeunissement et de mémoire dans un verre de spin Ising

Nous avons étudié les effets de rajeunissement et de mémoire sur le verre de spin Ising $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ en reprenant la procédure qui permet d'imprimer des creux dans la dépendance en température de la susceptibilité alternative.

L'échantillon a été refroidi lentement, à une vitesse de 1 mK/s , depuis $T > T_g$ jusqu'à 3 K avec des interruptions pendant 25200 s à trois températures différentes T_i (19 K , 15 K et 10 K) pour laisser l'échantillon vieillir. Il a ensuite été réchauffé à la même vitesse jusqu'à $T > T_g$. La susceptibilité alternative a été mesurée pour trois fréquences différentes du champ ac (0.04 , 0.4 et 4 Hz). Les résultats sont présentés sur la figure 4.2, pour la partie hors phase χ'' , et comparés à une courbe de référence (lignes en trait plein épais) obtenue en refroidissant puis en réchauffant l'échantillon à la même vitesse mais cette fois-ci sans interruption.

A chaque température T_i où le refroidissement a été interrompu, le vieillissement est visible dans la relaxation vers le bas de χ'' . L'amplitude de relaxation observée diminue lorsque T_i diminue. Pour $T_i = 10\text{ K}$, la relaxation est à peine visible et se noie dans le bruit expérimental de mesure. Lorsque le refroidissement est repris, après chaque étape de vieillissement, on observe un effet de rajeunissement : χ'' augmente, rejoint la courbe de référence, et l'on pourrait croire que l'échantillon a complètement oublié le temps passé à T_i . Pourtant, lorsque l'échantillon est réchauffé, χ'' s'écarte à nouveau de la référence, au voisinage des températures T_i où l'échantillon a été préalablement vieilli, et présente un creux de mémoire avant de rejoindre à nouveau la courbe de référence. Ces creux caractéristiques montrent que l'échantillon, malgré son rajeunissement apparent, a en fait gardé la mémoire du temps passé à T_i pendant le refroidissement.

L'existence des effets de rajeunissement et de mémoire dans ce verre de spin Ising indique que ce n'est pas le caractère Ising des spins qui est à l'origine de la difficulté à observer ces effets dans les simulations numériques du modèle d'Edwards et Anderson. Toutefois, l'examen attentif de la figure 4.2 montre que les effets de rajeunissement et de mémoire dans ce verre de spin Ising semblent un peu plus étalés en température que dans les verres de spin Heisenberg. Afin d'être plus quantitatif, nous avons étudié cet étalement, qui est en fait relié à la façon dont les vieillissements 'se séparent' avec la température, au moyen d'expériences de cycles négatifs de température dans cet échantillon Ising et dans un échantillon Heisenberg de référence.

4.3 Petits cycles de température

Nous avons vu que les effets de rajeunissement et de mémoire semblent intimement liés à la notion de séparation des échelles de longueur avec la température. Un moyen d'étudier de façon plus quantitative cette séparation, c'est-à-dire le passage d'un régime non séparé 'cumulatif' à un régime séparé 'spécifique' en température, consiste à étudier comment évolue la contribution effective d'un vieillissement à $T - \Delta T$ à un vieillissement à T lorsque ΔT augmente. La figure 4.3 de gauche montre le résultat sur χ'' d'un cycle négatif de température d'amplitude 2 K à 18 K sur l'échantillon $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$. Dans ce cas, on est dans un régime pleinement séparé et on observe les effets de rajeunissement et de mémoire. La figure de droite montre le résultat d'un cycle négatif d'amplitude plus faible $\Delta T = 1\text{ K}$ à 15 K sur le même échantillon. Dans ce cas, on ne voit pas d'effet de rajeunissement au passage de T à $T - \Delta T$ et on trouve, lorsqu'on ramène l'échantillon à sa température initiale qu'une partie du vieillissement effectué pendant le cycle à $T - \Delta T$ s'est accumulée à celui effectué avant le cycle à la température T . L'insert illustre mieux cet effet et montre qu'il n'est pas possible de mettre en exacte continuité les deux relaxations observées avant et après le cycle. On peut superposer ces relaxations sur une courbe de relaxation isotherme de référence à condition de décaler la relaxation qui a lieu après le cycle d'un temps effectif t_{eff} qui caractérise l'effet du cycle à $T - \Delta T$

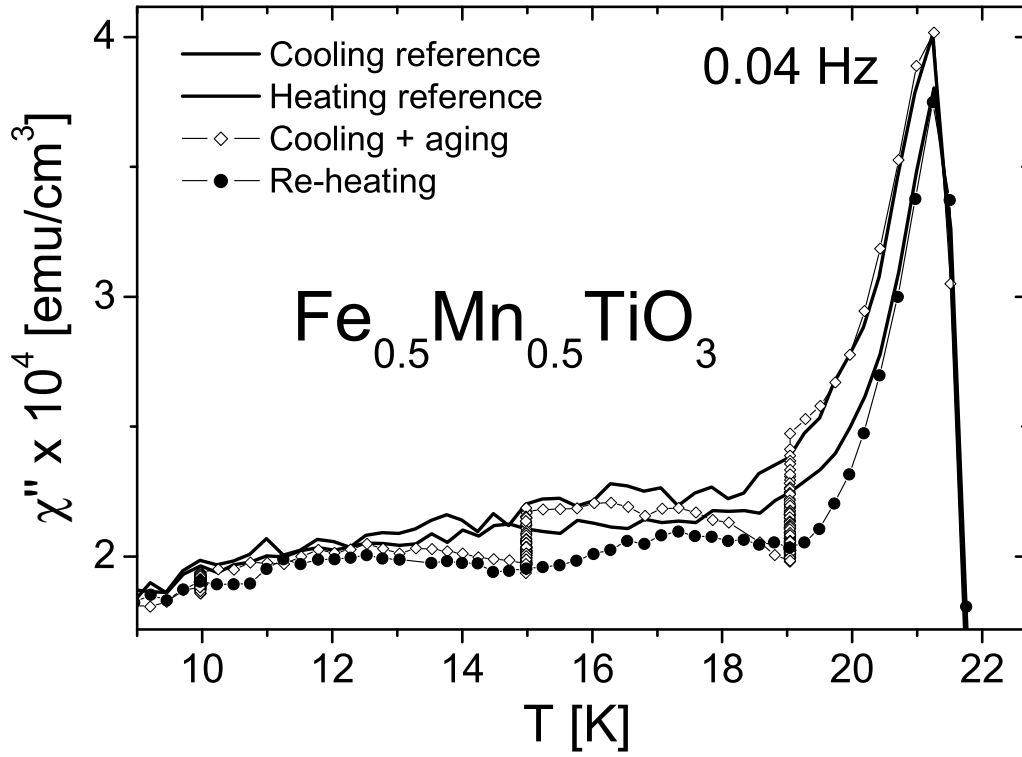


FIG. 4.2 – Effet de rajeunissement et de mémoire sur la susceptibilité hors phase du verre de spin Ising $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$.

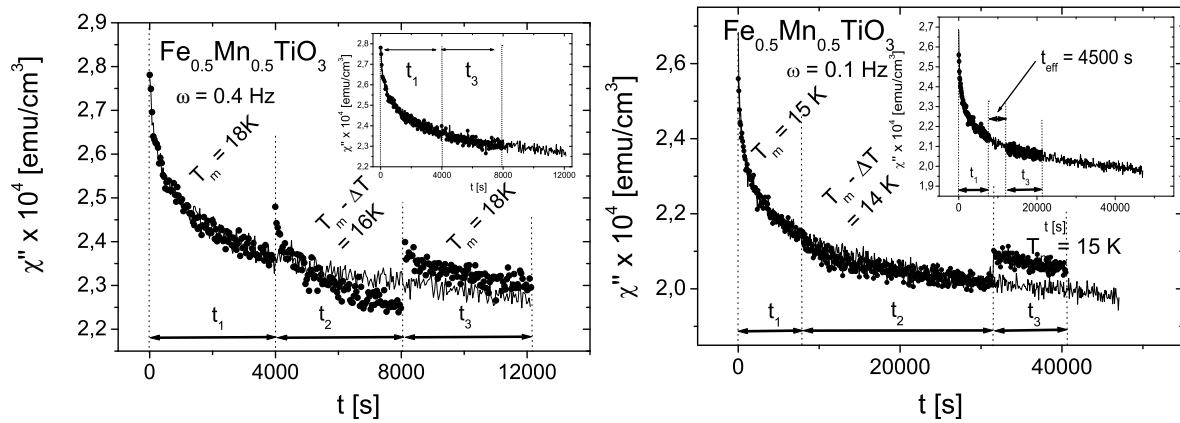


FIG. 4.3 – Effet d'un cycle négatif de température sur $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$. A gauche, $\Delta T = 2\text{ K}$ à 18 K , à droite $\Delta T = 1\text{ K}$ à 15 K . Inserts : superpositions des relaxations avant et après le cycle à des courbes de relaxations isothermes de référence.

sur la relaxation à T .

Nous avons effectué une série d'expériences de cycles négatifs de température, d'amplitude ΔT variable, sur les deux verres de spin $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ (Ising) et $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ (plutôt Heisenberg) afin de comparer quantitativement la sensibilité aux variations de température de leur vieillissement.

Dans les deux cas, l'échantillon a été trempé de $T > T_g$ jusqu'à une température de travail $T_m < T_g$ et maintenu à cette température pendant un temps d'attente t_1 . La température a ensuite été réduite de ΔT pendant un temps t_2 puis l'échantillon a été réchauffé à T_m et maintenu à nouveau à cette température pendant un dernier temps t_3 avant d'être finalement réchauffé au-dessus de T_g . Pendant toute la durée de l'expérience, la susceptibilité alternative a été mesurée pour une fréquence $\omega = 0.1 \text{ Hz}$. Les temps t_1 , t_2 et t_3 sont les mêmes pour toutes les expériences ($t_1 = 7700 \text{ s}$, $t_2 = 23650 \text{ s}$ et $t_3 = 6000 \text{ s}$). Deux températures T_m différentes, équivalentes en unité de T_g , ont été utilisées et les ΔT ont été choisis de manière à donner à peu près le même t_{eff} :

- $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$
 $T_m = 18 \text{ K} = 0.87 T_g$ et $T_m = 15 \text{ K} = 0.72 T_g$
 $\Delta T = 0.25 \text{ K}, 0.50 \text{ K}, 0.75 \text{ K}$ et 1 K ;
- $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$
 $T_m = 14 \text{ K} = 0.84 T_g$ et $T_m = 12 \text{ K} = 0.72 T_g$
 $\Delta T = 0.10 \text{ K}, 0.20 \text{ K}, 0.30 \text{ K}$ et 0.40 K .

Activation thermique sur des barrières d'énergie de hauteur constante

Pour analyser l'effet des variations de température sur le vieillissement, il est assez utile de considérer une image simple dans laquelle celui-ci est décrit comme un processus de franchissement thermiquement activé de barrières d'énergie de hauteurs B indépendantes de la température. Il est ainsi possible d'estimer un temps effectif de vieillissement t_{eff}^{act} à une température T correspondant à un temps t_w passé à $T - \Delta T$ en écrivant simplement l'expression de la barrière d'énergie typique franchie pendant ce temps.

$$B = k_B(T - \Delta T) \ln \left(\frac{t_w}{\tau_0} \right) = k_B T \ln \left(\frac{t_{eff}^{act}}{\tau_0} \right) \quad (4.1)$$

où τ_0 est le temps d'essai de l'activation thermique habituellement pris à 10^{-12} s . On en déduit alors immédiatement l'expression du temps effectif t_{eff}^{act} ,

$$\frac{t_{eff}^{act}}{\tau_0} = \left(\frac{t_w}{\tau_0} \right)^{1 - \frac{\Delta T}{T}} \quad (4.2)$$

Sur la figure 4.4, nous avons tracé les temps effectifs t_{eff} extraits des expériences de petits cycles négatifs de température, effectuées sur les deux échantillons $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ et $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, en fonction de l'amplitude du cycle ΔT rapportée à T (symboles). Nous avons de plus ajouté, à titre de comparaison, les temps effectifs estimés par l'équation 4.2 pour l'activation thermique simple (ligne en trait plein épais).

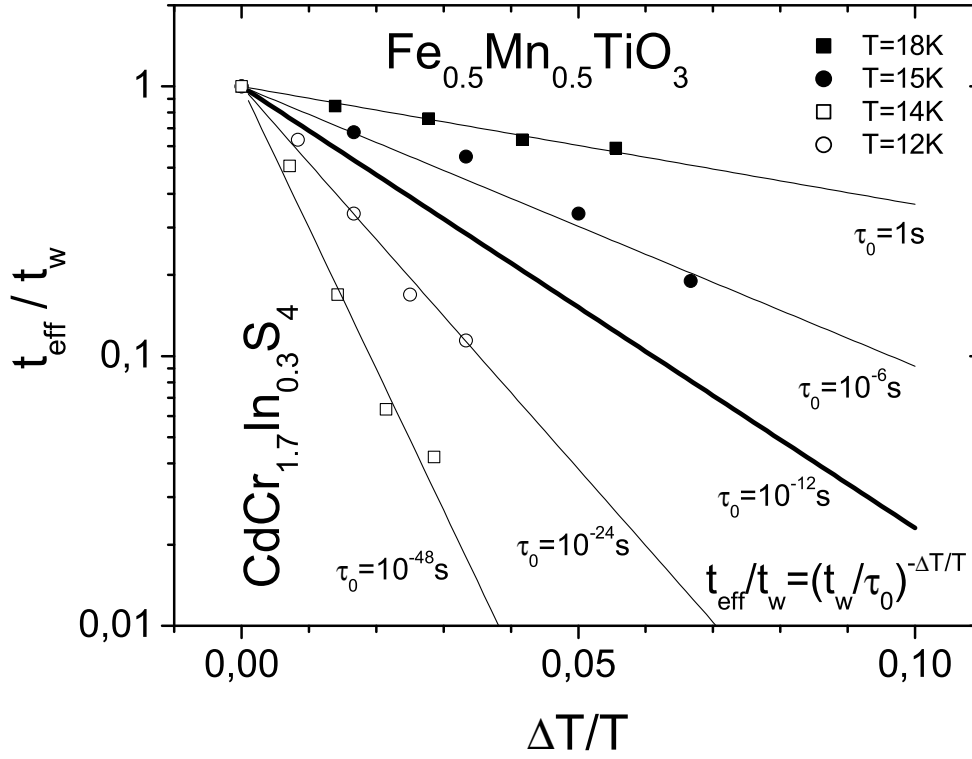


FIG. 4.4 – Temps effectifs t_{eff} extraits d'expériences de cycle négatif de température sur le verre de spin Ising $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ (symboles pleins) et sur le verre de spin Heisenberg $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ (symboles ouverts) en fonction de $\Delta T/T$. La ligne en trait plein épais correspond aux temps effectifs de vieillissement estimé dans un scénario d'activation thermique sur des barrières d'énergie libre de hauteur indépendante de la température. Les lignes en trait plein fin correspondent à ce même scénario dans lequel le temps d'essai a été remplacé par un temps d'essai variable en fonction de la température.

Nous pouvons faire plusieurs commentaires à partir de cette figure :

- pour T et t_w fixés, les temps effectifs diminuent lorsque ΔT augmente. Autrement dit, la contribution du vieillissement effectué pendant le cycle à $T - \Delta T$ à celui à T diminue lorsque ΔT augmente ;
- t_{eff} est toujours plus court et diminue plus vite lorsque $\Delta T/T$ augmente dans l'échantillon $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ que dans $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$;
- la décroissance de t_{eff} avec $\Delta T/T$ est plus rapide près de T_g dans le $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, alors que dans le $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$, on observe la tendance inverse ;
- les temps effectifs dans l'échantillon $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ sont toujours supérieurs à ceux estimés dans un scénario d'activation thermique sur des barrières d'énergie libre de hauteur constante. On observe la tendance inverse dans l'échantillon $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$.

La forte diminution des temps effectifs t_{eff} avec ΔT , observée sur la susceptibilité alternative de l'échantillon $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ faiblement anisotrope (Heisenberg), est en accord avec des mesures similaires d'aimantation thermo-rémanente réalisées sur le verre de spin métallique $Ag : Mn \ 2.7\%$ (qui est lui aussi faiblement anisotrope) [74]. Cette diminution, plus brutale que ce que l'on attendrait d'un simple ralentissement thermique ($t_{eff} < t_{eff}^{act}$), peut alors s'interpréter comme une croissance de la hauteur des barrières d'énergie libre lorsque la température diminue [74].

Dans l'échantillon Ising $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$, les temps effectifs trouvés $t_{eff} > t_{eff}^{act}$ semblent alors conduire inévitablement à une décroissance des hauteurs de barrières lorsque la température diminue ($B(T - \Delta T) < B(T)$), difficilement explicable physiquement ! Nous proposons que cet effet soit lié à l'influence des fluctuations critiques.

Evidence des fluctuations critiques

Sur la figure 4.4, nous avons non seulement tracé le résultat des expériences de cycles négatifs de température (t_{eff}^{exp} en fonction de $\Delta T/T$) mais aussi une série de droites, qui correspondent à des temps effectifs t_{eff} , toujours estimés par l'équation 4.2 mais dans laquelle nous avons considéré un temps d'essai τ_0 pour l'activation thermique variable. Comme on le voit sur la figure, ce degré de liberté supplémentaire permet d'ajuster les résultats expérimentaux. Toutefois, dans le cas de l'échantillon Heisenberg, cette analyse conduit à des τ_0 ridiculement faibles par rapport au temps microscopique usuel de 10^{-12} s et l'interprétation en termes de croissance des hauteurs de barrière est nettement plus justifiée. En revanche, pour l'échantillon Ising $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$, les données semblent favoriser des temps d'essai $\tau_0 \gg 10^{-12}$ s qui augmentent lorsqu'on se rapproche de T_g . De façon assez surprenante, les temps d'essai τ_0 permettant d'ajuster les résultats expérimentaux sur l'échantillon Ising semblent varier avec la température de façon critique, c'est-à-dire comme ξ^z .

Au cours du vieillissement, la longueur caractéristique $\ell_T(t_w)$, sur laquelle les spins sont corrélés, croît progressivement avec le temps t_w . Nous proposons d'écrire le temps d'essai correspondant à une échelle de longueur ℓ comme ℓ^z . Le temps nécessaire pour retourner un amas de spins de taille ℓ peut alors s'écrire en s'inspirant des théories d'échelle comme

$$t(\ell) = \tau_0 \ell^z \exp\left(\frac{\Delta(T) \ell^\psi}{k_B T}\right) \quad \text{avec} \quad \Delta(T) = \Delta_0 T_g [(T_g - T)/T_g]^{\psi\nu} \quad (4.3)$$

où $\Delta(T)$ est une rigidité de paroi qui s'annule à T_g comme dans un ferromagnétique. Ceci correspond à l'hypothèse que les barrières d'énergie à l'échelle de la longueur de corrélation ξ sont de l'ordre de $k_B T_g$.

En remplaçant le temps d'essai τ_0 de l'activation thermique par un temps plus long $\tau_0 \ell^z$, il est possible d'expliquer qualitativement la tendance observée dans l'échantillon Ising. Le terme $\tau_0 \ell^z$ domine à condition que l'on soit dans un régime où $B_T(\ell) \leq k_B T_g$, c'est-à-dire suffisamment près de T_g . L'équation 4.3 se réduit alors à une simple relation puissance entre temps et longueurs, correspondant à la dynamique critique attendue près de T_g . A plus basse température, on s'attend bien sûr à ce que l'effet dominant soit la croissance des hauteurs des barrières lorsque la température diminue, conduisant à des temps d'essai apparents τ_0^{eff} beaucoup plus faibles. Nos résultats indiquent donc qu'aux températures auxquelles sont effectuées les expériences, l'échantillon Ising est dominé par le régime critique alors que l'échantillon Heisenberg est dominé par la croissance des barrières.

Une détermination de l'exposant de barrière ψ

Nous avons analysé, dans le scénario décrit précédemment, les résultats des cycles négatifs de température sur $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ et $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, ainsi que d'autres résultats plus anciens provenant d'expériences équivalentes réalisées sur l'aimantation du verre de spin $Ag : Mn \ 2.7\%$ [74]. De chaque expérience de cycle négatif de température, il sort une équivalence entre un temps t_w passé à une température $T - \Delta T$ et un temps effectif t_{eff} à une température T . On peut ré-écrire cette équivalence en termes d'échelles de longueur :

$$\ell_T(t_{eff}) = \ell_{T-\Delta T}(t_w) \quad (4.4)$$

En utilisant alors l'équation (4.3) reliant temps et longueurs $t(\ell)$, il est possible à partir des couples (t_{eff}, t_w) provenant des expériences précédentes d'extraire numériquement (par une méthode de moindres carrés) les valeurs de Δ_0 et de l'exposant de barrière ψ intervenants dans l'équation (4.3). Comme en pratique ces deux paramètres sont fortement corrélés, nous avons choisi de fixer $\Delta_0 = 1$ et nous présentons les résultats de cette analyse dans le tableau 10.1. Dans les échantillons Heisenberg $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et

Ag : Mn 2.7%, nous trouvons une valeur de ψ qui ne dépend pas de la température. En revanche, dans l'échantillon Ising $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$, l'analyse des données conduit à des valeurs ψ différentes pour les deux températures étudiées (0.3 à 19 K et 0.7 à 15 K). Ces différences peuvent être dues au fait que l'équation (4.3) est peut-être un peu trop contraignante. En particulier, la renormalisation du temps d'essai $\tau_0 \ell^z$ que nous avons choisi dans 4.3 n'est pas rigoureusement exacte. Elle possède l'avantage de donner la relation $t \sim \ell^z$ attendue à T_g mais, à plus basse température (où plus exactement lorsque $\xi \ll \ell$), il serait plus correct de prendre comme temps d'essai $\tau_0 \xi^z$. Dans tous les cas, nos résultats indiquent que l'exposant de barrière ψ a tendance à diminuer lorsque l'anisotropie augmente.

TAB. 4.1 – *Exposants de barrière ψ extraits des expériences de cycle négatif de température en utilisant les valeurs de ν et $z\nu$ listées et en fixant $\Delta_0 = 1$. Les deux premières lignes correspondent aux mesures ac ; le résultat pour *Ag : Mn* provient de l'analyse d'anciennes données de relaxations d'aimantation [74].*

	ν	$z\nu$	ψ
$Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$	1.7	10.5	0.3-0.7
$CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$	1.3	7	1.1
<i>Ag : Mn 2.7%</i>	1.4	5	1.3

Remarque 1: On peut remarquer que les valeurs de l'exposant de barrière ψ , que nous venons de déterminer à partir de l'analyse des expériences de cycle négatif de température précédentes, sont assez différentes de celles que nous avons estimées en analysant, dans le cadre du modèle des gouttelettes, le comportement d'échelle des relaxations isothermes de susceptibilité alternative. De plus, la tendance observée en fonction de l'anisotropie est inverse, puisque l'exposant ψ extrait de l'analyse précédente diminue lorsque l'anisotropie augmente. Là encore, ces différences ne s'expliquent pas dans le modèle original où l'exposant ψ est censé être constant.

Remarque 2: Tout récemment, des simulations numériques d'expériences de variations de température ($T - \Delta T \rightarrow T$) ont été réalisées sur le modèle d'Edwards et Anderson à 3 dimensions [44]. L'analyse précédente appliquée à ces résultats numériques conduit alors à $\Delta_0 \sim 2.1$, $\psi \sim 1.1$.

Réflexions sur la méthode

La méthode que nous avons utilisée pour estimer les temps effectifs de vieillissement repose sur la superposition de la relaxation de χ'' , après un cycle négatif de température ($T \rightarrow T - \Delta T \rightarrow T$), avec une courbe de relaxation isotherme de χ'' de référence à

la température T , le temps effectif étant dans ce cas le paramètre ajusté pour obtenir la meilleure superposition possible. Dans cette procédure, nous avons négligé l'effet éventuel de la fréquence ω . On peut aussi se demander si l'on obtiendrait les mêmes temps effectifs à partir de mesures de relaxation d'aimantation.

Pour répondre à cette question et étudier plus en détail l'influence de notre méthode, nous avons ré-analysé les résultats d'anciennes expériences de cycles négatifs de température effectuées sur le verre de spin $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, dans lesquelles le cycle de température est appliqué pendant le temps d'attente t_w d'une expérience de relaxation d'aimantation thermo-rémanente [9]. Dans ces expériences, l'échantillon a été trempé depuis $T > T_g$ jusqu'à une température de travail $T_m = 12\text{ K}$ en présence d'un faible champ magnétique H . Après un temps d'attente $t_{w1} = 15\text{ min}$, l'échantillon a été soumis à un cycle négatif de température, de durée $t_{w2} = 1000\text{ min}$ à $T_m - \Delta T$, puis il a été ramené à la température T_m pendant un dernier temps d'attente $t_{w3} = 15\text{ min}$. Le champ magnétique a ensuite été coupé et la relaxation d'aimantation mesurée en fonction du temps t compté depuis la coupure du champ. Plusieurs expériences correspondant à plusieurs valeurs de ΔT (0.1, 0.2, 0.3, 0.5 et 1 K) ont été réalisées.

Les résultats sont présentés sur la figure 4.5. La figure de gauche montre les relaxations d'aimantation thermo-rémanente (TRM) obtenues après les différents cycles négatifs de température (lignes en trait plein fin) ainsi qu'une série de courbes de relaxation isotherme de référence correspondant à différents temps d'attente t_w (10, 30, 100, 300 et 1000 min). La figure de droite montre les dérivées logarithmiques de ces courbes (mêmes conventions). Lorsque ΔT augmente, les courbes de relaxation après un cycle se rapprochent de la référence isotherme $30\text{ min} = t_{w1} + t_{w3}$. Autrement dit, le temps effectif t_{eff} , correspondant au vieillissement effectué pendant le cycle de durée t_{w2} à $T_m - \Delta T$, diminue.

Pour pouvoir extraire des temps effectifs de ces expériences, il faut être capable d'attribuer un âge effectif aux différentes courbes de relaxation. Deux méthodes sont couramment utilisées pour cela. La première est la méthode du point d'inflexion et consiste à estimer l'âge effectif d'une courbe de relaxation par la position de son point d'inflexion t_i (qui dans le cas des relaxations isothermes est effectivement de l'ordre de l'âge du système $\sim t_w$). La seconde, plus précise mais aussi plus contraignante, consiste à essayer de superposer l'ensemble des courbes de relaxation (cycles + références isothermes) sur une courbe maîtresse en les traçant en fonction de la variable d'échelle λ/t_w^μ et en prenant t_w comme paramètre libre pour les relaxations obtenues après un cycle de température. Lorsque la forme des courbes est à peu près comparable à celle des relaxations isothermes, les deux méthodes donnent sensiblement le même résultat. Le temps effectif de vieillissement correspondant au temps t_{w2} passé à $T_m - \Delta T$ est alors simplement obtenu en retranchant le temps passé à T ($t_{w1} + t_{w3}$). Nous avons utilisé les deux méthodes précédentes et nous présentons le résultat de cette analyse sur la figure 4.6.

Il n'est pas évident de comparer directement les temps effectifs de vieillissement extraits des expériences de cycles négatifs sur la susceptibilité alternative à ceux provenant des relaxations d'aimantation thermo-rémanente, puisque la durée du cycle à $T - \Delta T$ est différente. Pour s'affranchir de cette difficulté, nous avons tracé sur la figure 4.6 la quantité $t_{eff}/t_w^{1-\Delta T/T}$ en fonction de $\Delta T/T$ qui dans un scénario d'activation thermique simple ne dépend pas de t_w . On a alors :

$$\log_{10}(t_{eff}/t_w^{1-\Delta T/T}) = -\frac{\Delta T}{T} \cdot \log_{10} \tau_0 \quad (4.5)$$

où τ_0 est le temps d'essai de l'activation thermique. On voit sur la figure que la méthode de détermination des temps effectifs joue un rôle puisque les temps effectifs déterminés par des mesures de relaxation d'aimantation sont systématiquement plus faibles que ceux déterminés par des mesures de relaxation de susceptibilité alternative.

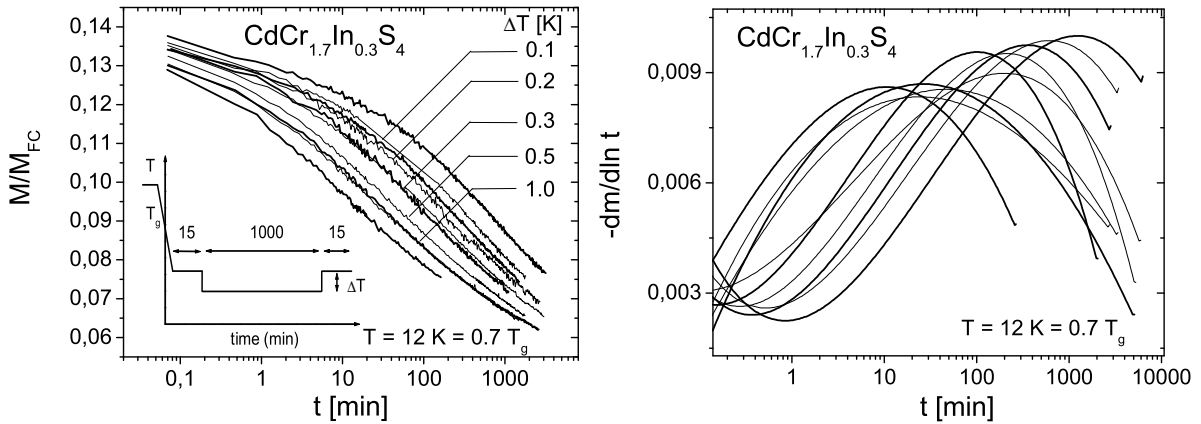


FIG. 4.5 – A gauche : effet d'un cycle négatif de température à $T = 12\text{ K}$ sur la relaxation d'aimantation thermo-rémanente du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$. La procédure expérimentale est rappelée en insert. Les lignes en trait plein fin sont les relaxations obtenues après un cycle de température, celles en trait plein épais sont des relaxations isothermes correspondant à différents temps d'attente (voir texte); à droite : dérivées logarithmiques des courbes de la figure de gauche (mêmes conventions) mettant en évidence leur point d'inflexion.

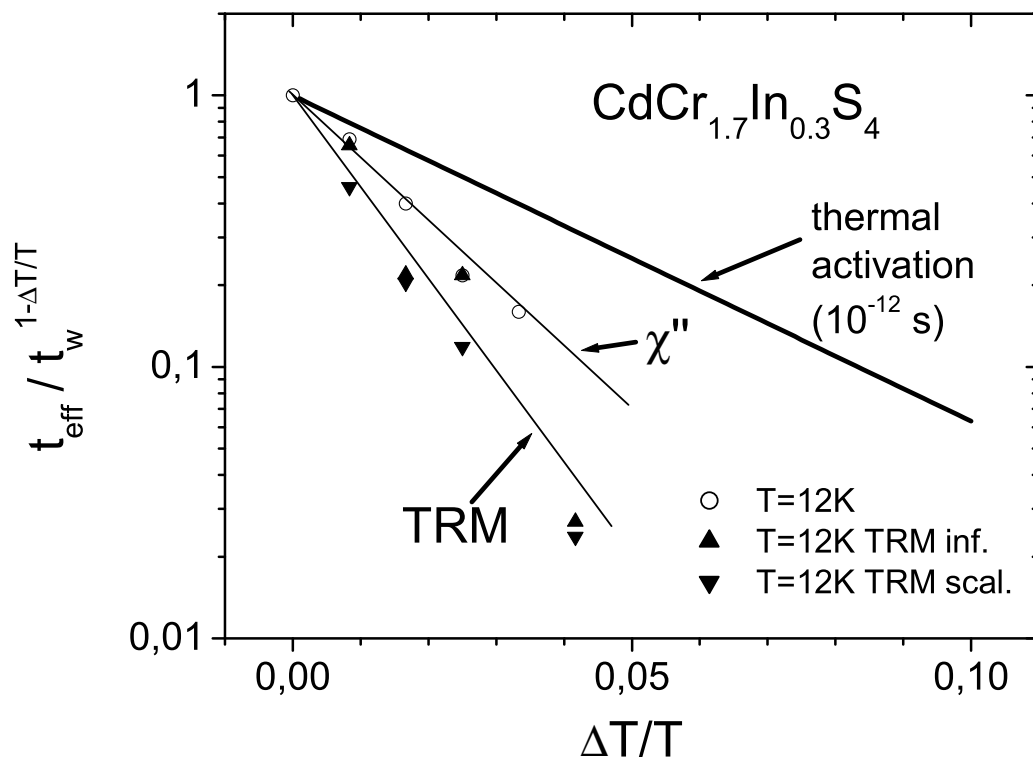


FIG. 4.6 – Effet de la méthode de détermination (TRM ou χ'') sur la valeur des temps effectifs t_{eff} extraits d'expériences de cycle négatif de température sur le verre de spin de type Heisenberg $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ en fonction de $\Delta T / T$. Les symboles ouverts correspondent à des mesures de relaxation de susceptibilité alternative. Les symboles pleins correspondent à des mesures de relaxation d'aimantation thermo-rémanente extraits par analyse de 'scaling' (scal.) ou par détermination des points d'inflexion (inf.). Les lignes en trait plein fin sont des guides. La ligne en trait plein épais montre la prédiction d'un scénario d'activation thermique simple.

Temps effectifs sur l'échantillon Au : Fe 8%

Nous avons voulu étendre l'étude précédente à l'échantillon d'Au : Fe 8%, qui possède une anisotropie intermédiaire entre le $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et le $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$, afin de tester la dépendance de l'exposant de barrière ψ en fonction de l'anisotropie. Toutefois, en raison de la faible susceptibilité magnétique de cet échantillon, il n'a pas été possible de travailler avec la susceptibilité alternative. Nous avons donc effectué des expériences de relaxation d'aimantation avec des cycles de température pendant le temps d'attente.

Nous avons réalisé une première série d'expériences de cycles négatifs de température à $T_m = 16.5\text{ K} \sim 0.7 T_g$ puis une seconde à $T_m = 21\text{ K} \sim 0.9 T_g$ en utilisant la procédure habituelle. L'échantillon a été trempé sous champ à T_m , maintenu à cette température pendant $t_{w1} = 500\text{ s}$, refroidi à $T_m - \Delta T$ pendant $t_{w2} = 9000\text{ s}$ puis réchauffé à T_m et maintenu à nouveau pendant $t_{w3} = 500\text{ s}$. Le champ a ensuite été coupé et la relaxation de l'aimantation mesurée. Le résultat de ces expériences est présenté sur les figures 4.7 et 4.8 (symboles) et est comparé à des relaxations isothermes de référence (lignes en trait plein) d'âge 1000 s, 3000 s et 10000 s.

A 16.5 K, on voit que les courbes de relaxations correspondant aux différents cycles négatifs de température s'étagent régulièrement entre les références 1000 et 10000 s. Plus l'amplitude du cycle ΔT est grande, plus la courbe de relaxation se rapproche de la référence 1000 s, c'est-à-dire plus la contribution du vieillissement effectué à $T - \Delta T$ diminue. La forme des courbes est assez comparable à celle des relaxations isothermes, à l'exception des temps longs où l'on observe une légère remontée qui subsiste même pour des ΔT importants, c'est-à-dire tels que l'essentiel de la relaxation soit superposé à la référence 1000 s. A 21 K, on observe que très vite, pour $\Delta T > 0.25\text{ K}$, les courbes de relaxation viennent 'se tasser' sur la référence 3000 s et la remontée à temps longs est encore plus importante qu'à 16.5 K.

La déformation à temps long des courbes de relaxation obtenues après un cycle négatif de température dans l'échantillon Au : Fe 8% rend délicate l'extraction et l'analyse des temps effectifs de vieillissement correspondants. Pour déterminer ces temps, on peut, comme nous l'avons déjà vu, utiliser la méthode du point d'inflexion ou bien la méthode du 'scaling'. Ces deux méthodes permettent de se focaliser, soit sur la forme de la relaxation, soit sur sa position verticale. En raison de la déformation des courbes, les deux méthodes vont donner des résultats différents (pas très différents à 16.5 K mais assez différents à 21 K). Nous avons choisi de nous concentrer sur la méthode du scaling qui nous semble un peu plus précise. Nous présentons les résultats sur la figure 4.9, sur laquelle nous avons rassemblé l'ensemble des résultats de cycles de températures obtenus sur Ag : Mn 2.7%, $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, Au : Fe 8% et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$.

Sur cette figure, on voit que l'échantillon Au : Fe 8% possède un comportement intermédiaire entre $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$. En particulier, on observe la même tendance que dans l'échantillon Ising $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$: plus on s'approche de T_g ,

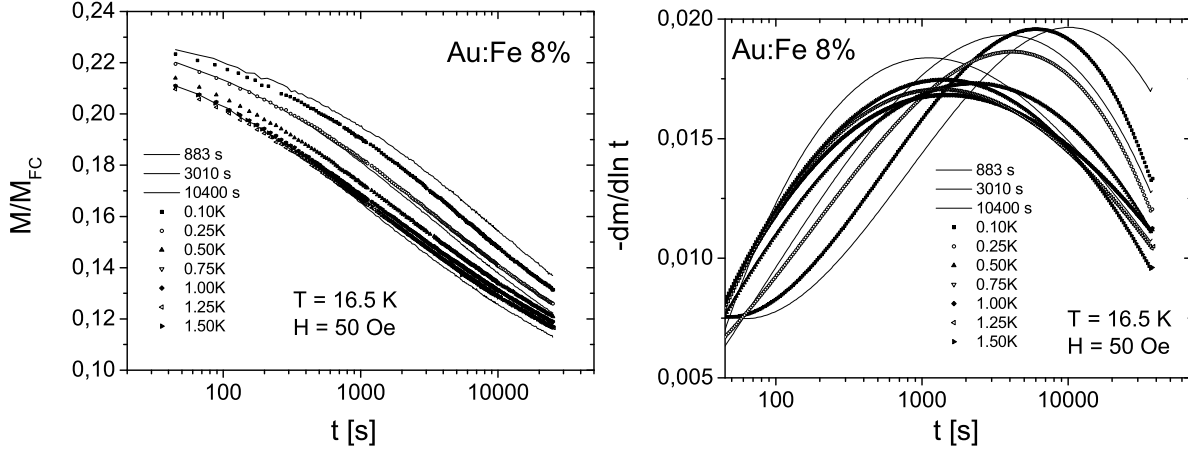


FIG. 4.7 – A gauche : effet d'un cycle négatif de température à $T = 16.5$ K sur la relaxation d'aimantation thermo-rémanente du verre de spin Au : Fe 8%. Les symboles sont les relaxations obtenues après un cycle de température tandis que les lignes en trait plein sont des relaxations isothermes correspondant à différents temps d'attente (1000, 3000 et 10000 s); à droite : dérivées logarithmiques des courbes de la figure de gauche (mêmes conventions) mettant en évidence leur point d'inflexion.

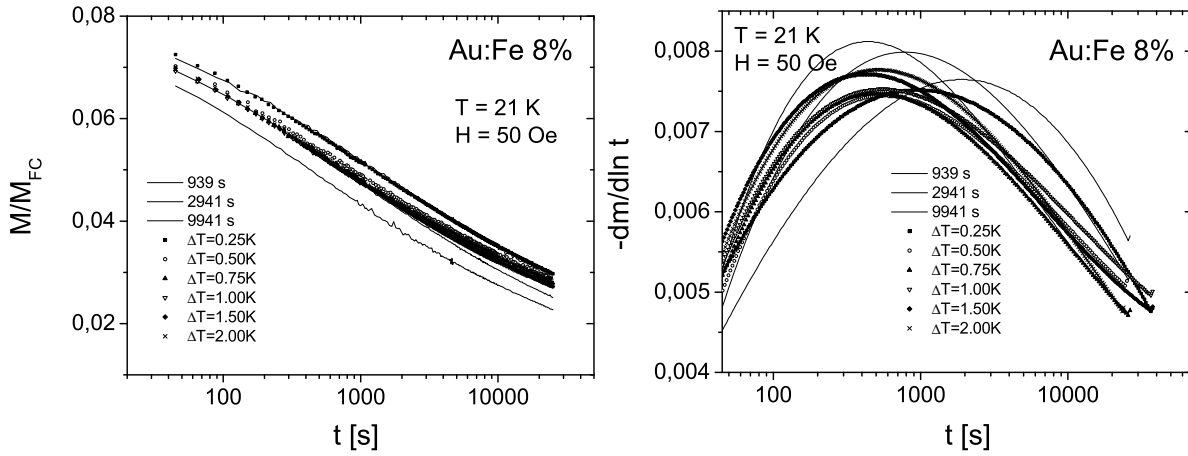


FIG. 4.8 – A gauche : effet d'un cycle négatif de température à $T = 21$ K sur la relaxation d'aimantation thermo-rémanente du verre de spin Au : Fe 8%. Les symboles sont les relaxations obtenues après un cycle de température tandis que les lignes en trait plein sont des relaxations isothermes correspondant à différents temps d'attente (1000, 3000 et 10000 s); à droite : dérivées logarithmiques des courbes de la figure de gauche (mêmes conventions) mettant en évidence leur point d'inflexion.

plus les temps effectifs ont tendance à décroître lentement lorsque ΔT augmente et à $0.9 T_g$, les temps effectifs sont plus longs que ceux que l'on pourrait estimer pour l'activation thermique (ligne en trait plein épais). Ces résultats sur $Au : Fe$ 8% commencent à confirmer l'influence systématique de l'anisotropie sur la sensibilité du vieillissement aux variations de température.

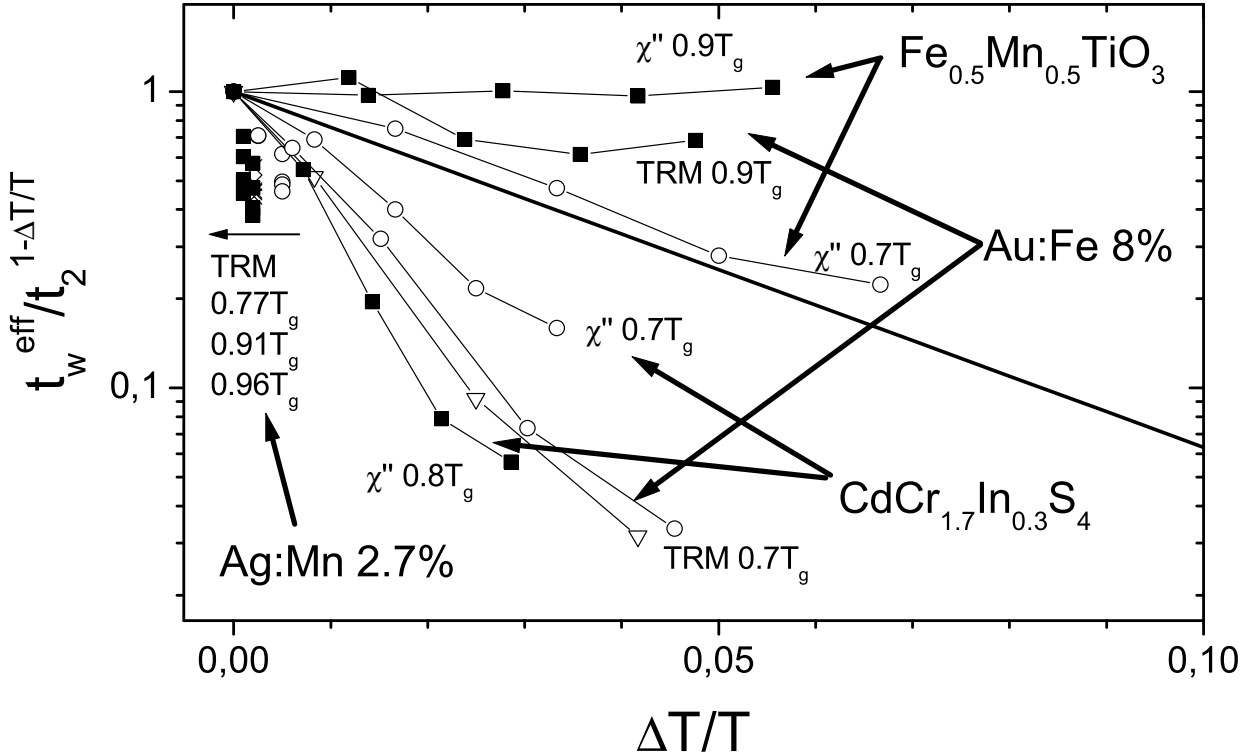


FIG. 4.9 – Temps effectifs de vieillissement extraits d'expériences de cycles négatifs de température sur les échantillons verres de spin, d'anisotropie croissante, $Ag : Mn$ 2.7%, $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$, $Au : Fe$ 8% et $Fe_{0.5}Mn_{0.5}TiO_3$ en fonction de l'amplitude du cycle ΔT . Les temps effectifs ont été normalisés de façon à pouvoir comparer les différentes expériences réalisées avec des durées de cycle différentes. De même, l'amplitude du cycle ΔT a été rapporté à T . Les symboles pleins correspondent aux mesures près de T_g (typiquement $0.9 T_g$) tandis que les symboles ouverts correspondent aux mesures un peu plus loin de T_g (typiquement $0.7 T_g$). Sur la figure, les résultats de mesures de relaxation d'aimantation (TRM) et de relaxation de χ'' ont été rassemblés.

5. CHAOS EN TEMPÉRATURE ET HIÉRARCHIE

Dans ce chapitre, nous présentons le résultat d'expériences plus spécifiques, destinées à tester l'idée de chaos en température [34] présente dans le modèle de gouttelettes [31, 32, 33], et souvent invoquée pour expliquer l'effet des variations de température sur le vieillissement observé dans les expériences sur les verres de spin. Ce concept de chaos en température revient à considérer que l'état d'équilibre à une température T et celui à une température $T \pm \Delta T$ ne sont corrélés que jusqu'à une certaine longueur de recouvrement $\ell_{\Delta T}$ qui possède la propriété de décroître très rapidement lorsque ΔT diminue.

5.1 Cycles de champ et de température

Nous avons tout d'abord fait subir à un verre de spin $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ pendant son vieillissement à la fois des variations de température ΔT et des variations de champ magnétique ΔH . Rappelons que, contrairement à l'effet des variations de température sur le vieillissement qui est très dissymétrique ($\Delta T < 0 \rightarrow$ rajeunissement, $\Delta T > 0 \rightarrow$ mémoire), l'effet du champ est en revanche symétrique et chaque variation (positive ou négative) ΔH de champ magnétique conduit à un effet de rajeunissement [17, 18, 19].

La motivation principale de ces expériences, certes compliquées, était de tester les prédictions d'un scénario de croissance de domaines avec 'chaos fort' en température [79]¹, très similaire au modèle des gouttelettes [31, 32, 33]. L'idée de base est que, dans un verre de spin, les états d'équilibre à deux températures T et $T \pm \Delta T$ sont censés être complètement décorrélés pour ΔT suffisamment grand (chaos fort). Dans une expérience typique de cycle de négatif de température $T \rightarrow T - \Delta T \rightarrow T$, le vieillissement qui se produit à T est attribué à la croissance de domaines jusqu'à une taille typique R_T . Au cours du cycle à $T - \Delta T$, cette structure de domaines, formée à T , est progressivement détruite par la croissance (évidemment plus lente) de nouveaux domaines correspondant au nouvel état d'équilibre à la température $T - \Delta T$. Visuellement, la croissance de ces nouveaux domaines à $T - \Delta T$ correspond en quelque sorte à l'ajout d'un 'bruit' à petite échelle sur la structure de domaines construite à T [79]. Ainsi, dans la mesure où ce 'bruit' reste effectivement à petite échelle ($R_{T-\Delta T} \ll R_T$), il peut être effacé rapidement lorsque la température est ramenée à T et on retrouve alors la mémoire de la structure

1. En fait, dans [79], un chaos de lien J_{ij} était utilisé pour simuler le chaos en température.

de domaines atteinte avant le cycle. Dans cette approche dans laquelle l'effet de chaos en température est *a priori* incompatible avec la conservation d'une mémoire à grande échelle, l'existence de mémoire est attribuée à un effet purement dynamique.

Première expérience

La première expérience que nous avons réalisée, proposée dans le scénario [79], avait pour but de tester la prédiction théorique selon laquelle, dans une expérience de cycle négatif de température $T \rightarrow T - \Delta T \rightarrow T$ sur un verre de spin, l'application d'un cycle de champ ΔH pendant le temps passé à $T - \Delta T$ ne devrait induire une croissance de domaine que sur de très petites échelles. En conséquence, l'effet de cette croissance de domaines devrait ainsi pouvoir être effacé très rapidement au cours du réchauffement à T . Ainsi, au retour à la température initiale T , les résultats des expériences de cycle négatif de température, avec et sans ΔH à basse température, devraient être indiscernables.

Nous avons donc réalisé l'expérience. Dans un premier temps, l'échantillon a été refroidi à $T_1 = 14 \text{ K}$, vieilli pendant un temps $t_{w1} = 12500 \text{ s}$ à cette température puis soumis à un cycle de température à $T_2 = 12 \text{ K}$ pendant un temps $t_{w2} = 32500 \text{ s}$ avant d'être ramené à $T_1 = 14 \text{ K}$ pendant un dernier temps $t_{w3} = 25000 \text{ s}$. Pendant toute la durée de l'expérience, la susceptibilité alternative $\chi(\omega)$ à une fréquence $\omega = 0.1 \text{ Hz}$ a été mesurée. Dans un deuxième temps, l'expérience a été répétée, mais cette fois-ci un cycle de champ ΔH a été appliqué au cours du vieillissement à $T - \Delta T$. La figure 5.1 (gauche) montre le résultat des deux expériences. Les résultats bruts sont présentés dans l'insert tandis que la figure principale montre les superpositions des relaxations de χ'' à 14 K (avant et après le cycle) à une courbe de relaxation isotherme de référence à cette même température. Manifestement, l'application d'un cycle de champ à $T - \Delta T$ fait perdre un peu de mémoire contrairement à la prédiction [79].

Dans l'image hiérarchique, l'effet de mémoire est attribué à la hiérarchie en fonction de la température des états métastables. L'effet du champ est intrinsèquement différent et revient en quelque sorte à forcer le système à évoluer dans un nouveau paysage d'énergie libre, hiérarchique lui aussi mais décorrélé du précédent. Au contraire, dans l'idée d'un chaos en température, les effets des variations de T et H sont à peu près semblables, et la mémoire est obtenue par un processus dynamique. Le résultat de cette expérience, qui montre que le cyclage en champ magnétique fait perdre une partie de la mémoire, est donc en faveur d'une nature différente de la perturbation apportée par une variation de champ et de température.

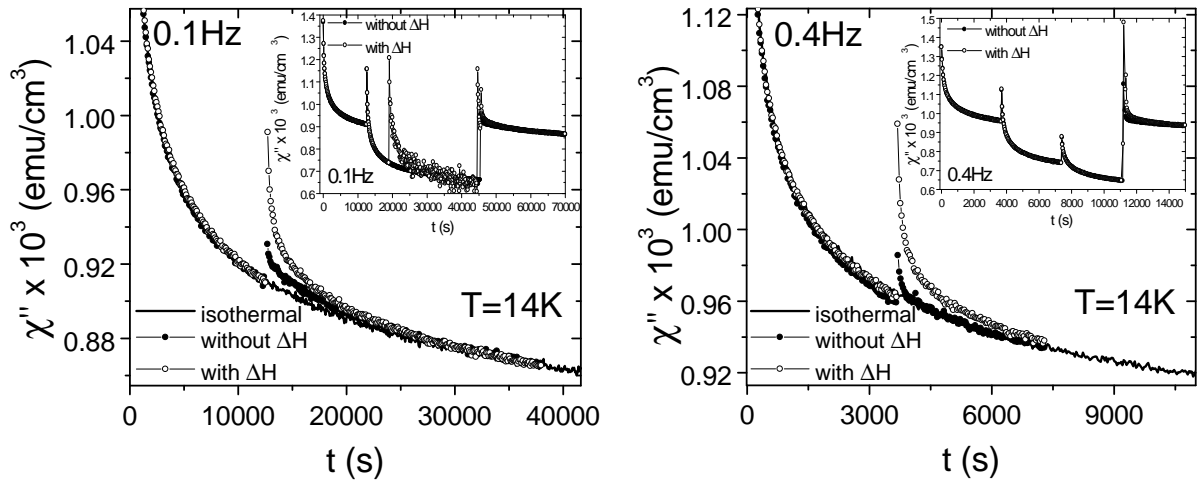


FIG. 5.1 – *A gauche : effet du champ magnétique sur l'effet de mémoire. Le système a été refroidi depuis $T_1 = 14$ K à $T_2 = 12$ K puis réchauffé à 14 K. Deux expériences ont été réalisées : dans la première, le système n'est pas perturbé à T_2 (cercles pleins), dans la seconde, un champ magnétique statique supplémentaire $\Delta H = 60$ Oe est imposé pendant le cycle à T_2 (cercles ouverts) ; à droite : effet du champ magnétique sur l'effet de mémoire. Cette fois-ci, le système est refroidi de $T_1 = 14$ K à $T_2 = 12$ K puis ensuite à $T_3 = 10$ K sous champ nul. Le système est ensuite réchauffé de T_3 à T_1 et un champ magnétique $\Delta H = 60$ Oe est appliqué entre 11 et 13 K (cercles ouverts). Le résultat est comparé à une expérience identique mais sans ΔH (cercles pleins).*

Deuxième expérience

La deuxième expérience que nous avons réalisée avait pour but de tester une seconde prédiction assez spectaculaire du scénario [79]. Si on fait subir à un verre de spin un double cycle de température $T \rightarrow T - \Delta T_1 \rightarrow T - \Delta T_1 - \Delta T_2 \rightarrow T$, c'est-à-dire sans laisser le temps au système d'effacer à $T - \Delta T_1$, le bruit créé par la croissance de domaine à $T - \Delta T_1 - \Delta T_2$, alors au retour à T on devrait, selon [79], trouver un très fort effet de rajeunissement. Nous avons réalisé l'expérience et n'avons pas observé cet effet. Toutefois, expérimentalement, il n'est pas possible d'effectuer des variations de température infiniment rapides et en conséquence, au cours du passage $T - \Delta T_1 - \Delta T_2 \rightarrow T$, on reste toujours un temps fini au voisinage de $T - \Delta T_1$ qui peut être suffisant pour permettre l'effacement du bruit créé à $T - \Delta T_1 - \Delta T_2$. Pour remédier à cela, nous avons eu l'idée, dans une autre expérience, d'appliquer un champ magnétique H pendant le réchauffement $T - \Delta T_1 - \Delta T_2 \rightarrow T$, que nous avons coupé un peu avant d'arriver à la température T . Le résultat présenté sur la figure 5.1 (droite) est comparé à l'expérience où l'on n'applique pas ce champ magnétique. Comme dans le cas de la première expérience (figure de gauche), le résultat brut est présenté en insert alors que la figure principale montre les superpositions des relaxations de χ'' à $T = 14\text{ K}$ à une courbe de relaxation isotherme de χ'' de référence à cette température. On voit clairement dans l'expérience avec ΔH qu'on a perdu un peu de mémoire par rapport à l'expérience sans ΔH . Toutefois, il s'agit là d'un petit effet de rajeunissement qui n'est pas aussi spectaculaire que celui attendu.

5.2 Relaxations transitoires après un cycle négatif de température

Nous avons vu dans les expériences de cycle négatif de température ($T \rightarrow T - \Delta T \rightarrow T$) que lorsque l'amplitude ΔT du cycle devient petite, le vieillissement effectué à $T - \Delta T$ contribue à celui à T . Cette contribution peut être paramétrée au moyen d'un temps effectif t_{eff} , que l'on extrait en déterminant l'âge du système après le cycle de température, au moyen de la procédure de superposition à une courbe de relaxation isotherme de référence détaillée plus haut. Ce temps effectif, qui dépend essentiellement de T , $T - \Delta T$ et du temps t_2 passé à $T - \Delta T$, diminue lorsque ΔT augmente. Nous nous intéressons maintenant plus en détail au comportement de la susceptibilité juste après le cycle et plus précisément à la façon dont χ'' rejoint la courbe de référence isotherme lorsqu'on réchauffe l'échantillon de $T - \Delta T$ à T . Cette étude a été motivée par le développement simultané de simulations numériques de ces phénomènes dans des modèles à énergies aléatoires [75].

La figure 5.2 montre le résultat sur χ'' des expériences de petits cycles négatifs de température ($\Delta T = 0.1\text{--}0.4\text{ K}$) à $T = 14\text{ K}$, réalisées sur le verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$ et utilisées dans le chapitre précédent lors de la détermination de l'exposant de barrière ψ . La figure de gauche montre le résultat 'brut' tandis que celle de droite montre les

superpositions des relaxations de χ'' , à la température T avant et après le cycle, à une courbe de relaxation isotherme de référence à T . Le résultat des cycles à 12 K est qualitativement identique.

Juste après le cycle de température, on voit que χ'' ne rejoint pas immédiatement la courbe de référence. Il existe clairement un régime transitoire pendant lequel χ'' a un comportement non monotone : χ'' augmente tout d'abord puis diminue ensuite, et il apparaît ainsi un maximum. Pour des petits ΔT (0.1 – 0.2 K à cette température), ce maximum est bien visible mais à mesure que ΔT augmente, il disparaît vers les temps courts. La figure montrant les superpositions fournit une information supplémentaire. Pour les petits ΔT où ce maximum est clairement visible, on voit que le retour à la référence ne se fait pas le bas alors que pour des ΔT plus grands ce retour se fait par le haut.

Nous avons étudié ce comportement non monotone plus en détail. Pour cela, nous avons rassemblé l'ensemble des résultats d'expériences de cycles négatifs de température, effectuées sur le verre de spin $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ dont nous disposons, et nous avons estimé la quantité $\Delta\chi''/\chi''$ suivante, qui est une mesure de l'écart à la référence juste après le cycle de température :

$$\frac{\Delta\chi''}{\chi''} = \frac{\chi''_{T,\Delta T}(t_1 + t_2 + \tau) - \chi''_T(t_1 + t_{eff} + \tau)}{\chi''_T(t_1 + t_{eff} + \tau)} \quad (5.1)$$

où $\chi''_{T,\Delta T}$ correspond à l'expérience avec cycle et χ''_T à l'expérience de référence et τ le temps nécessaire pour la mesure d'un point (~ 80 s à 0.1 Hz).

La figure 5.3 montre l'évolution de cet écart $\Delta\chi''/\chi''$ en fonction de $\Delta T/T$. On voit très nettement une oscillation : $\Delta\chi''/\chi''$ est d'abord négatif à petit $\Delta T/T$ puis lorsque $\Delta T/T$ augmente, cet écart augmente, devient positif, passe par un maximum (pour $\Delta T/T \sim 5 - 6$ %) avant de décroître à nouveau vers 0 pour $\Delta T/T > 15$ %. Au-delà, on se trouve alors dans le régime où l'effet de mémoire est complet, c'est-à-dire qu'il n'y a plus de transitoire et donc plus aucun effet visible du vieillissement à $T - \Delta T$.

Signalons que ce comportement observé sur la susceptibilité alternative du verre de spin $CdCr_{1.7}In_{0.3}S_4$ l'est aussi sur la relaxation d'aimantation du verre de spin métallique $Cu : Mn$ [80] où l'on peut observer une évolution non monotone du taux de relaxation $S(t) = dM/d\log t$ à temps courts (pour $t \sim 1/\omega$), à peu près équivalente à celle de χ'' .

Analyse dans les modèles à énergies aléatoires (REM et GREM)

Parallèlement à notre étude expérimentale, une étude numérique détaillée de cette phénoménologie a été réalisée [75] dans les modèles à énergies aléatoires simples et généralisés (REM et GREM). Dans le cas du REM, les simulations montrent les mêmes transitoires non monotones (oscillation de $\Delta\chi''/\chi''$ en fonction de $\Delta T/T$) que les expériences lorsqu'on effectue un cycle négatif de température autour de la température

de transition T_c (par exemple, $T_c + \Delta T \rightarrow T_c - \Delta T \rightarrow T_c + \Delta T$). Au contraire, si l'on effectue la même simulation dans la phase basse température du REM (pour $T < T_c$), alors on observe toujours que le retour à la référence se produit par le bas, c'est-à-dire un écart $\Delta\chi''/\chi''$ négatif.

Dans le GREM, qui est un modèle plus réaliste pour les verres de spin réels et où il existe par définition une succession de transitions à $T_c(n) < T_c$, les simulations de cycles négatifs de température permettent d'obtenir ces transitoires non monotones dans la mesure où l'on franchit une température de transition $T_c(n)$ au cours de la simulation. En d'autres termes, la présence de ces transitoires non monotones, dans les expériences sur les verres de spin, à toute température en dessous de T_g , suggère qu'il existe un grand nombre de $T_c(n)$ dans le verre de spin et constitue un argument supplémentaire en faveur d'une description hiérarchique du verre de spin.

Signalons toutefois, comme cela a été remarqué dans [75], que ces transitoires non monotones peuvent aussi s'expliquer dans le cadre du modèle des gouttelettes, c'est-à-dire dans une description du vieillissement en termes de croissance de domaines + chaos en température. Toutefois, nous pensons que le point fort de cette étude est que ces transitoires non monotones peuvent être obtenus *sans* l'hypothèse supplémentaire d'un chaos en température.

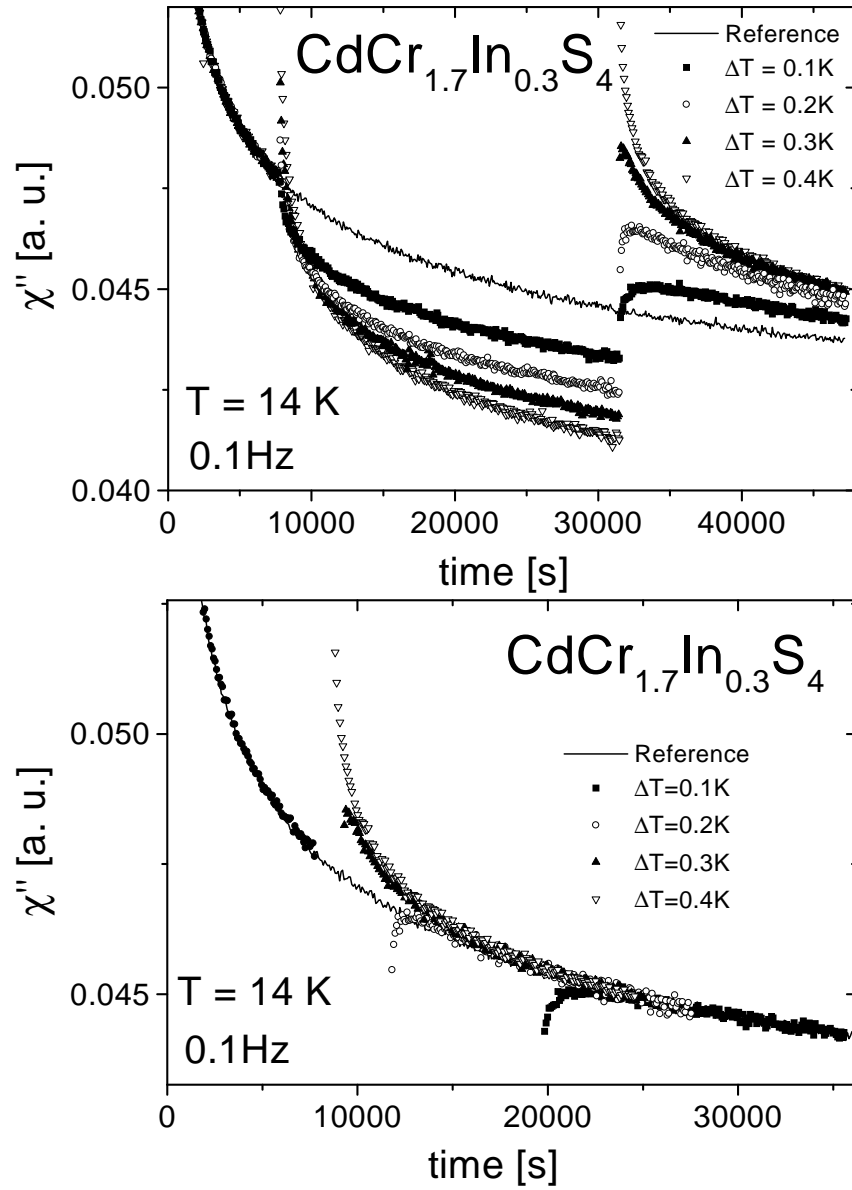


FIG. 5.2 – En haut : cycles négatifs de température à $T = 14 \text{ K}$ sur le χ'' du verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$; en bas : superpositions des relaxations à la température T , avant et après le cycle (symboles), à une courbe de relaxation isotherme à T de référence (ligne en trait plein). Les relaxations après le cycle ont été décalées d'un temps t_{eff} .

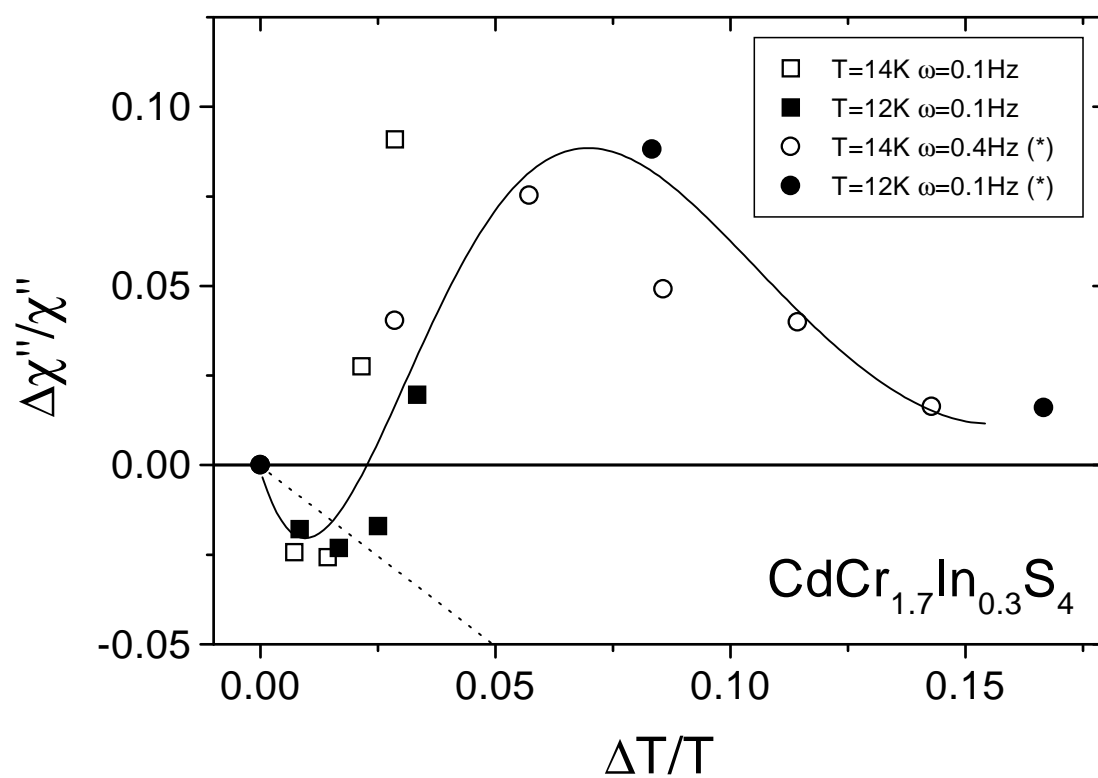


FIG. 5.3 – Evolution non monotone de l'écart à la référence isotherme après un cycle négatif de température, en fonction de l'amplitude du cycle $\Delta T/T$ sur le verre de spin $\text{CdCr}_{1.7}\text{In}_{0.3}\text{S}_4$.

6. RAJEUNISSEMENT ET MÉMOIRE DANS LES AUTRES SYSTÈMES

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié en détail les effets de rajeunissement et de mémoire qui apparaissent dans les verres de spin lorsqu'ils sont soumis à des variations de température pendant leur vieillissement. Dans ces systèmes, bien que chaque pas de refroidissement produise une relance des processus de vieillissement (rajeunissement), il est possible d'enregistrer la mémoire spécifique de plusieurs vieillissements effectués à des températures différentes pendant un refroidissement, et de la retrouver ensuite au réchauffement. Ces effets remarquables, dont la description microscopique est le sujet actuellement d'un vif débat, contrastent avec le comportement observé dans des systèmes vitreux plus classiques, plus sensibles à la vitesse de refroidissement et pour lesquels le vieillissement semble s'accumuler d'une température à une autre. Pourtant, des expériences récentes réalisées sur des exemples de ces systèmes vitreux tels que des polymères, gels, etc., dans le but de tester l'existence d'effets de mémoire spécifiques de la température, ont montré qu'il est possible de trouver ces effets spécifiques en température lorsqu'on les cherche en utilisant des procédures identiques à celles utilisées dans les verres de spin.

Dans ce chapitre, nous souhaitons étendre la présentation générale du vieillissement dans les autres systèmes vitreux, que nous avons commencée dans la première partie de cette thèse, par une comparaison des effets de rajeunissement et de mémoire observés dans ces systèmes avec ceux rencontrés dans les verres de spin.

6.1 *Polymères*

Le vieillissement dans les polymères est un phénomène connu depuis longtemps et très étudié expérimentalement en raison des nombreuses applications dont ces matériaux font l'objet. Lorsqu'on cherche un peu dans la littérature de ces systèmes, il est fait mention d'un effet mémoire parfois appelé effet 'Kovacs' [81, 82], connu depuis longtemps, mais qui diffère de ce que l'on appelle ici 'effet de mémoire' dans les verres de spin. Cet effet mémoire dans les polymères apparaît, par exemple, lorsqu'on mesure le volume spécifique dans une expérience de cycle négatif de température. Il correspond à une évolution non monotone de ce volume spécifique au retour du cycle de température, et est en fait un effet de mémoire du vieillissement effectué à basse température. Dans les

verres de spin, l'effet de mémoire est relatif au vieillissement effectué avant le cycle négatif de température (l'effet mémoire des polymères serait peut-être plus proche de l'évolution non monotone de la susceptibilité alternative après un petit cycle de température, évolution discutée dans le chapitre précédent).

Plus récemment, des mesures de constante diélectrique complexe sur un échantillon exemple de PMMA [45, 46], utilisant des procédures de type 'verres de spin' ont montré qu'il était possible d'observer dans les polymères des effets de mémoire comparables à ceux rencontrés dans les verres de spin. Sur la figure 6.1, nous avons reproduit une figure de [45, 46] qui montre le résultat d'une expérience mettant en évidence ces effets de mémoire sur la constante diélectrique du PMMA. Cette expérience s'est déroulée en deux phases. Dans un premier temps, l'échantillon a été refroidi depuis $T = 415\text{ K} > T_g = 388\text{ K}$ lentement (20 K/h) jusqu'à 313 K puis réchauffé à la même vitesse jusqu'à 415 K afin d'obtenir des courbes de refroidissement et de réchauffement de référence (lignes en trait pointillé sur la figure du haut). Dans un deuxième temps, l'expérience a été répétée mais cette fois-ci avec un arrêt à une température intermédiaire $T_{stop} = 374\text{ K}$ pendant 10 h afin de laisser vieillir l'échantillon de façon isotherme à cette température (lignes en trait plein sur les figures). Les résultats sont présentés sous la forme 'brute' (figure du haut) et sous la forme de différence entre l'expérience avec arrêt à une température intermédiaire pendant le refroidissement et l'expérience sans arrêt (figure du bas).

L'observation de la figure du haut montre que la courbe de référence de réchauffement est systématiquement située plus bas que la courbe de référence de refroidissement. On observe alors une hystérèse entre refroidissement et réchauffement dont l'amplitude est maximale à T_g . Ceci montre que le vieillissement s'est accumulé sur l'ensemble de la gamme de température pendant le refroidissement. Des études plus détaillées [45, 46] indiquent par ailleurs que cette hystérèse dépend fortement de la vitesse de refroidissement, en accord avec l'effet généralement observé dans les systèmes vitreux plus conventionnels en général : en d'autres termes, refroidir plus lentement permet de s'approcher plus près de l'équilibre. Si on considère maintenant l'expérience dans laquelle le refroidissement a été interrompu à T_{stop} , on voit qu'au cours du vieillissement à cette température, la constante diélectrique ϵ relaxe lentement vers le bas, et que de plus, elle rejoint la courbe de refroidissement de référence lorsque le refroidissement est repris après cette étape de vieillissement. Il s'agit là d'un petit effet de rajeunissement comme on peut l'observer dans les verres de spin. Toutefois, l'effet est très faible ici, puisque si on regarde les différences, on voit nettement que ϵ ne rejoint la référence qu'à des températures où il n'y a plus de vieillissement alors que dans les verres de spin ce retour à la référence est bien plus rapide. Si on s'intéresse maintenant au comportement de ϵ au cours du réchauffement, on voit que ϵ s'écarte de la courbe de réchauffement de référence au voisinage de T_{stop} et montre un creux (plus visible sur les différences) à une température un peu supérieure à T_{stop} , qui se déplace systématiquement avec T_{stop} [45, 46]. Ce creux signale que l'échantillon a gardé une certaine mémoire du vieillissement effectué à T_{stop} . Il s'agit là d'un effet de mémoire similaire à ceux que l'on observe

dans les verres de spin, mais quantitativement différent. Dans le cas du PMMA, d'une part la température du creux n'est pas rigoureusement égale à T_{stop} , et d'autre part cet effet est étalé sur toute la gamme de température où le vieillissement est observable dans cet échantillon. En fait, on pourrait même penser qu'il ne s'agit pas là d'une mémoire 'spécifique' d'un vieillissement à une température donnée mais, au contraire, simplement d'une mémoire du temps passé en dessous de T_g (hystérèse) qui est plus grand dans le cas de l'expérience avec un arrêt à T_{stop} que dans le cas de l'expérience sans arrêt. Cependant, les expériences [45, 46] à des T_{stop} différents montrent que la position des creux de mémoire change avec T_{stop} et on en conclut qu'il s'agit tout de même d'un effet de mémoire spécifique de la température (figure 6.1).

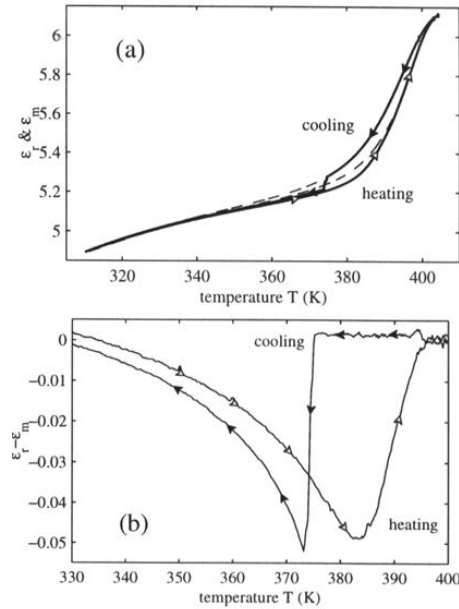


FIG. 6.1 – Effet mémoire sur la constante diélectrique complexe du PMMA; d'après Bellon et al. [45, 46].

6.2 Gels

Un autre exemple intéressant de système vieillissant où des effets de rajeunissement et de mémoire ont pu être très récemment identifiés et caractérisés est celui des gels de gélatine [83]. Il s'agit de chaînes de collagène qui ont tendance à se structurer en triple hélice et à se rigidifier lorsque la température diminue, entraînant ainsi l'apparition d'un comportement vitreux. La figure 6.2 illustre ces effets sur la partie réelle G' du module de cisaillement complexe. La procédure expérimentale est identique à celle utilisée dans

les verres de spin. On enregistre tout d'abord des courbes de référence en refroidissant puis en réchauffant lentement (0.2 K/min) l'échantillon (lignes en trait pointillé), puis on répète l'expérience en ajoutant un ou deux arrêts de quelques heures à température constante pendant le refroidissement afin de tester l'existence d'une mémoire spécifique de la température (lignes en trait plein). Les deux figures du haut montrent les résultats 'bruts' d'expériences avec un arrêt d'une heure à $T_{stop} = 15\text{ C}$ (à gauche) et avec deux arrêts respectivement de 2 h à $T_{stop} = 25\text{ C}$ et de 1 h à $T_{stop} = 15\text{ C}$ (à droite). Les figures du bas présentent les différences entre les courbes de réchauffement après un refroidissement avec et sans arrêt.

Comme dans le cas des expériences sur les polymères, on observe une hystérèse importante entre les courbes de refroidissement et de réchauffement de référence qui montre que le vieillissement dans ce système a tendance à s'accumuler d'une température à l'autre. Toutefois, on voit, sur le résultat des expériences avec un et deux arrêts pendant le refroidissement, qu'il apparaît un effet de rajeunissement au moment où le refroidissement est repris, puisque G' rejoint la courbe de référence. De même, on observe un effet de mémoire au réchauffement, plus visible sur les différences qui montrent des creux. La position de ces creux est supérieure à T_{stop} , comme dans le cas du PMMA, mais se déplace systématiquement avec T_{stop} (cette différence est peut-être liée aux vitesses de refroidissement/réchauffement utilisées). On voit donc sur ce deuxième exemple qu'il est possible de trouver des effets de type verres de spin dans des systèmes vitreux *a priori* plus classiques. L'origine de ces effets reste cependant une question ouverte.

6.3 Cristaux diélectriques désordonnés

Une autre classe de systèmes vitreux présentant des effets de rajeunissement et de mémoire comparables à ceux rencontrés dans les verres de spin est celle des cristaux diélectriques désordonnés déjà évoqués dans la première partie introductive de cette thèse. Rappelons qu'il s'agit de matériaux constitués de dipôles électriques en interaction aléatoire qui constituent un analogue électrique des verres de spin. Des effets de rajeunissement et de mémoire ont été mis en évidence dans différents exemples de ces systèmes [84, 85, 86]. Afin de les illustrer, nous avons reproduit une figure extraite de [86] qui montre ces effets sur la constante diélectrique du cristal ferroélectrique désordonné $KaTa_xNb_{1-x}O_3$ pour une concentration $x = 0.97$ (figure 6.3). La procédure utilisée est identique à celle que nous avons déjà décrite plus haut dans le cas du PMMA et de la gélatine. Dans un premier temps, on refroidit puis on réchauffe lentement l'échantillon afin d'obtenir des courbes de référence (carrés pleins et carrés ouverts sur la figure 6.3 pour respectivement refroidissement et réchauffement). Puis on répète l'expérience en interrompant cette fois-ci momentanément le refroidissement à une température intermédiaire ($T_{stop} = 13.7\text{ K}$ ici) pendant un certain temps d'attente (10000 s ici) afin de le laisser vieillir de façon isotherme (triangles pleins et ouverts, mêmes conventions). On

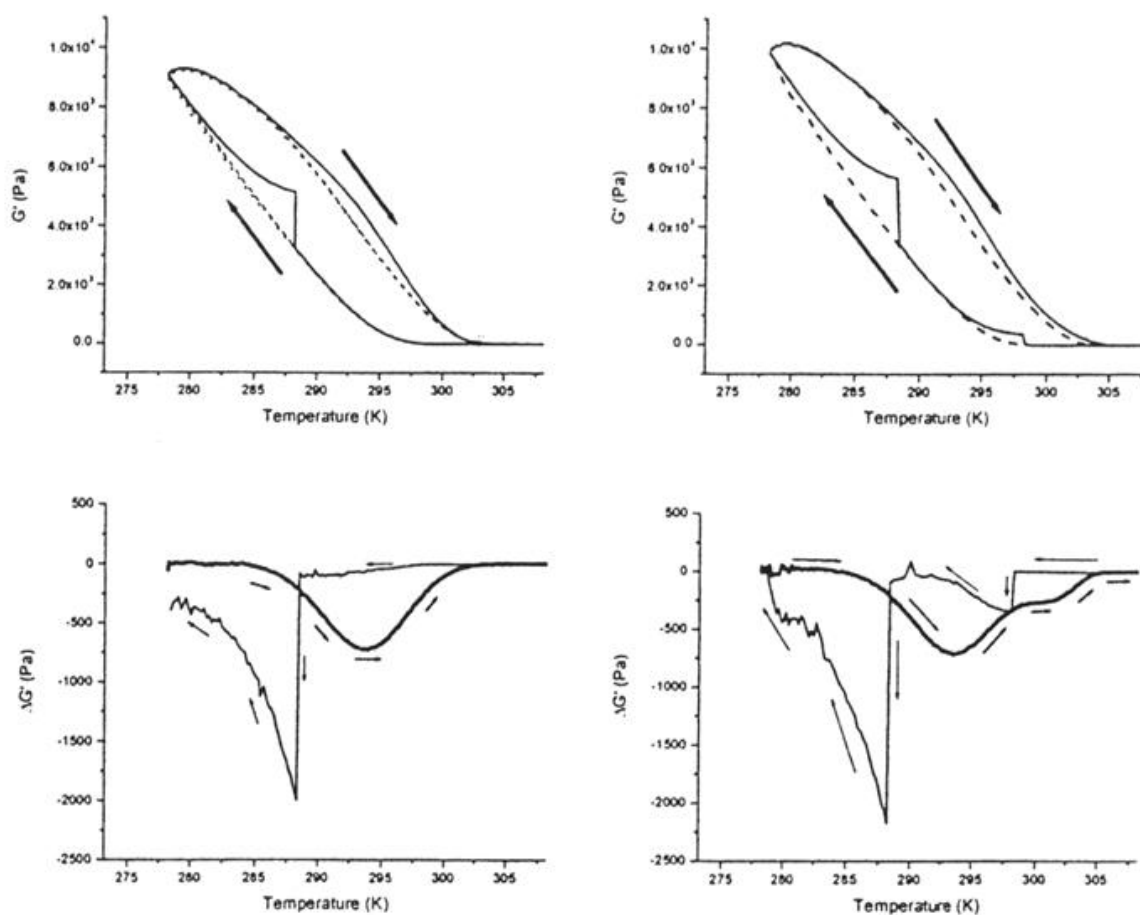


FIG. 6.2 – Effet mémoire sur le module élastique de la gélatine. Dans un premier temps, l'échantillon a été refroidi puis réchauffé lentement (0.2 K/min) afin d'obtenir des courbes de référence (lignes en trait pointillé sur les figures du haut). L'expérience a ensuite été répétée (lignes en trait plein) avec respectivement un arrêt de 1 h à $T_{\text{stop}} = 15 \text{ C}$ (en haut à gauche) et deux arrêts de 2 h à $T_{\text{stop}} = 25 \text{ C}$ et 1 h à $T_{\text{stop}} = 15 \text{ C}$ (en haut à droite) pendant le refroidissement. Les figures du bas montrent les différences aux courbes de référence; d'après Parker et al. [83].

compare ensuite le résultat des expériences avec et sans arrêt pendant le refroidissement.

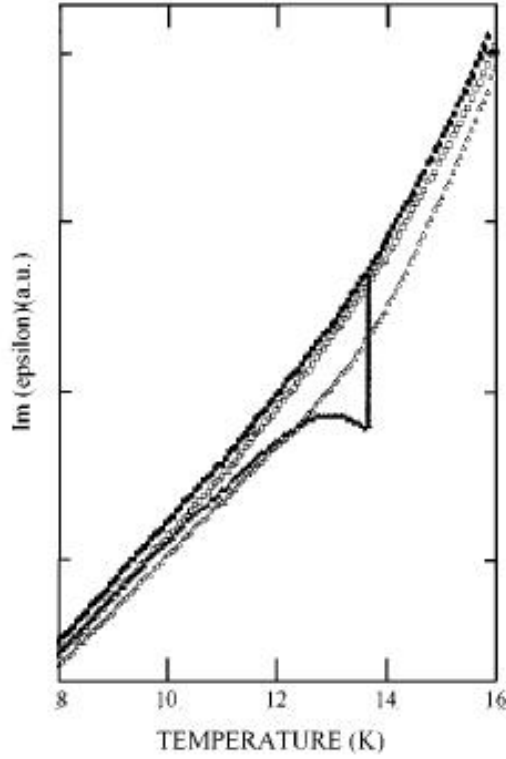


FIG. 6.3 – *Effet mémoire sur la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe (mesurée à 10 kHz) du ferroélectrique désordonné $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.97$). Dans un premier temps, l'échantillon a été refroidi puis réchauffé lentement (3.6 mK/s) afin d'obtenir des courbes de référence (carrés pleins et ouverts). L'expérience a ensuite été répétée (triangles pleins et ouverts) avec un arrêt de 10000 s à $T_{\text{stop}} = 13.7$ K pendant le refroidissement; d'après Doussineau et al. [86].*

Sur la figure, on observe, comme dans le cas du PMMA, une hystérèse entre les courbes de référence de refroidissement et de réchauffement qui montre que le vieillissement s'accumule un peu en température. Si on regarde maintenant l'expérience avec un arrêt (triangles), on voit que là encore le vieillissement se traduit par une relaxation vers le bas de ϵ'' . Lorsque le refroidissement reprend, on observe un effet de rajeunissement un peu plus marqué que dans le PMMA, ϵ'' augmente puis rejoint lentement la courbe de référence de refroidissement. Enfin, lorsque l'échantillon est réchauffé, on voit que ϵ'' s'écarte de la référence et présente un creux à la température T_{stop} à laquelle l'échantillon a été vieilli pendant le refroidissement. Il s'agit là d'un effet mémoire similaire à ceux observés dans les verres de spin. Toutefois, on remarque, comme dans le cas du PMMA, que cet effet est très étalé en température. De plus, on voit qu'au réchauffement, ϵ'' ne

repassé pas exactement par le minimum atteint au cours du vieillissement. Ce caractère partiel de l'effet de mémoire a été étudié en détail dans [87]. Nous verrons dans la quatrième partie de cette thèse que ce genre d'effets de mémoire partiels apparaît aussi dans des ferromagnétiques désordonnés.

6.4 Conclusion

Il existe bien sûr d'autres systèmes vitreux dans lesquels ces effets de rajeunissement et de mémoire ont pu être identifiés mais il n'est pas possible de tous les présenter ici. En choisissant les exemples précédents, nous avons voulu insister sur deux points importants. Premièrement, dans tous ces systèmes, les effets de rajeunissement et de mémoire semblent beaucoup plus étalés en température que dans les verres de spin. Deuxièmement, lorsqu'on refroidit puis réchauffe ces systèmes, on observe une hystérèse importante entre les courbes de refroidissement et de réchauffement. Ces deux points sont liés et on peut finalement se représenter le vieillissement dans ces systèmes comme une combinaison de processus 'spécifiques' en température (processus de type 'verres de spin' responsables des effets de rajeunissement et de mémoire) et de processus 'cumulatifs' en température (responsables de l'hystérèse observée entre les courbes de refroidissement et de réchauffement). Dans cette grille de déchiffrement, les verres de spin apparaissent clairement dominés par les processus spécifiques de la température.

7. DISCUSSION GÉNÉRALE

Dans cette partie, nous avons présenté quelques aspects de la dynamique lente des verres de spin en nous concentrant principalement sur le phénomène de vieillissement et sa sensibilité aux variations de température, qui se manifeste par les effets de rajeunissement et de mémoire. Ces effets très remarquables occupent actuellement une place centrale dans ce domaine d'étude et posent des questions d'ordre fondamental sur la description du vieillissement dans les verres de spin.

Ainsi, dans les modèles dits 'dans l'espace des phases' [11, 30], dans lesquels le vieillissement est décrit de façon abstraite comme un processus de marche au hasard dans un paysage d'énergie libre complexe, ces effets sont attribués à l'existence d'une organisation hiérarchique des états métastables en fonction de la température (sur un arbre par exemple). Cette hypothèse, inspirée de la hiérarchie (en fonction du recouvrement) des états purs de la solution du modèle verre de spin en champ moyen, permet de rendre compte des résultats expérimentaux et est fortement suggérée par le résultat des expériences de mémoires multiples. Il est à noter que, dans la théorie du verre de spin en champ moyen, des effets du type rajeunissement et mémoire peuvent être attendus comme une conséquence naturelle de l'existence de multiples échelles de temps et de leur forte séparation avec la température [88].

La description des effets de rajeunissement et de mémoire dans l'espace réel est en revanche beaucoup moins claire et pose des difficultés du fait de la nature 'aléatoire' de l'ordre verre de spin. Il est alors tentant, pour bâtir une image du vieillissement des verres de spin dans l'espace réel, de se référer à l'exemple bien connu du ferromagnétisme et de considérer que celui-ci correspond à des processus de croissance de domaines d'ordre verre de spin. Cependant, on comprend mal alors l'existence de l'effet de rajeunissement qui se produit lorsqu'on diminue la température puisque dans cette approche, on attendrait au contraire un ralentissement de la cinétique de croissance des domaines. De même, cette description dans laquelle les domaines ne font que croître au cours du temps semble exclure la possibilité d'effets de mémoire.

Le modèle des gouttelettes [31, 32, 33] que nous avons discuté va plus loin que l'image de croissance de domaines simple, puisqu'il inclut l'idée supplémentaire d'un chaos en température qui pourrait être à l'origine des effets de rajeunissement et de mémoire observés dans les expériences. Des arguments théoriques suggèrent qu'un mécanisme microscopique assez proche de ce chaos en température pourrait apparaître de façon assez naturelle dans des systèmes magnétiques frustrés et inhomogènes [89]. Cependant,

si cette description, dans laquelle l'effet de mémoire est alors un effet dynamique, permet de rendre compte des résultats expérimentaux, les évidences expérimentales de ce mécanisme de chaos en température restent indirectes [90]. Par ailleurs, des simulations récentes [44] du modèle verre de spin d'Edwards et Anderson à 4 dimensions ont permis de montrer explicitement à la fois l'existence d'effets de rajeunissement et de mémoire et l'absence de chaos en température. Il est d'ailleurs absent des modèles hiérarchiques. Le chaos en température ne semble donc pas nécessaire pour expliquer les phénomènes observés. Ceci ne veut pas dire pourtant qu'il n'existe pas. Il est possible, par exemple, que ce chaos en température, qui à l'origine est un concept d'équilibre, se produise à des échelles de longueurs très grandes devant celles que l'on est capable de sonder dans les simulations numériques et les expériences [91].

Une alternative aux images de type 'croissance de domaines' est apparue à l'issue d'études comparées du vieillissement dans les verres de spin et dans des ferromagnétiques désordonnés (présentées dans les chapitres suivants) [92, 93]. Celles-ci suggèrent fortement une description du vieillissement et des effets de rajeunissement et de mémoire en termes de processus dynamiques de reconformations des parois de domaines piégées dans un potentiel de piégeage aléatoire. Les études théoriques de ce problème très général de la physique statistique ont en effet montré des analogies frappantes avec le problème des verres de spin, comme l'existence d'une hiérarchie des échelles de longueurs de reconformations de ces parois [94]. L'idée de base est qu'au cours du vieillissement, la paroi se réarrange, afin de s'adapter au désordre local, sur des échelles de longueur de plus en plus grandes au cours du temps. Lorsque la température diminue, la configuration atteinte à grande échelle se gèle (mémoire), tandis que celles à petites échelles qui étaient équilibrées à plus haute température se retrouvent alors hors d'équilibre (rajeunissement). Ce mécanisme permet d'expliquer simplement les expériences mais une théorie rigoureuse de ces effets de rajeunissement et de mémoire dans l'espace réel reste à construire (on peut en effet se demander ce que pourraient être ces parois dans les verres de spin). De ce point de vue, les études numériques des propriétés géométriques des excitations de faible énergie dans les verres de spin [95, 96, 97, 98] sont prometteuses mais restent encore limitées à la statique.

L'image des parois, même si elle reste très abstraite, a permis néanmoins de dégager les deux ingrédients nécessaires à l'obtention simultanée de ces effets. D'une part, pour pouvoir observer un effet de rajeunissement lorsque la température diminue, il est nécessaire que les poids de Boltzmann des configurations à petite échelle varient beaucoup avec la température (la variation négative de température est alors équivalente à une trempe pour ces échelles de longueur). D'autre part, pour pouvoir garder la mémoire de plusieurs vieillissements successifs effectués à différentes températures pendant un refroidissement, il faut de plus une forte séparation avec la température des échelles de longueur intervenant dans le vieillissement. Ceci permet qu'à une température donnée, une seule échelle de longueur, caractéristique de cette température, soit en train de vieillir (les échelles de longueur plus grandes sont gelées tandis que celles qui sont plus petites fluctuent à

l'équilibre). Cette condition permet de garder la mémoire de plusieurs vieillissements sans que les mémoires des différents vieillissements interfèrent entre elles. Sur ce dernier point, l'étude détaillée de la sensibilité du vieillissement aux variations de température dans des verres de spin d'anisotropies différentes, présentée dans le chapitre III.4 a permis de montrer que l'anisotropie semblait être un paramètre important gouvernant cette séparation des échelles de longueur avec la température. Ainsi, il apparaît que cette séparation est beaucoup plus brutale dans les verres de spin de type Heisenberg que dans les verres de spin de type Ising. Cette observation pose alors la question d'une nature différente du verre de spin Ising et du verre de spin Heisenberg. Il serait de ce point de vue intéressant de tester numériquement l'effet des variations de température sur des verres de spin de type Heisenberg avec un peu d'anisotropie.

Dans le chapitre III.6, nous avons aussi montré que des effets de rajeunissement et de mémoire comparables à ceux rencontrés dans les verres de spin pouvaient être aussi observés dans d'autres systèmes vitreux plus classiques tels que les polymères, les gels et les cristaux diélectriques désordonnés lorsqu'on les cherchaient. Ces similitudes ouvrent la voie vers une description unifiée de l'ensemble des systèmes vitreux, description qui reste encore cependant pour une large part à construire. Par exemple, il reste notamment à expliquer l'existence de différences quantitatives et parfois même qualitatives, comme l'existence d'effets spécifiques de la température. C'est pour cela, et parce que le vieillissement dépend d'un grand nombre de paramètres, qu'il est particulièrement important de pouvoir étudier les différents aspects du vieillissement dans plusieurs systèmes vitreux avec des procédures identiques, afin de pouvoir dégager les caractéristiques communes et de comprendre l'origine des différences observées. Dans ce contexte, le verre de spin apparaît comme un système modèle. Un autre outil précieux pour la comparaison des différents systèmes vitreux est l'étude expérimentale des violations du théorème de fluctuation-dissipation qui est actuellement en plein développement [28, 29].

Quatrième partie

DYNAMIQUE LENTE DES FERROMAGNÉTIQUES DÉSORDONNÉS

Dans la partie précédente, nous avons étudié quelques aspects de la dynamique lente des verres de spin et nous avons porté une attention toute particulière aux phénomènes de rajeunissement et de mémoire qui apparaissent lorsque l'on soumet un verre de spin à des variations de température pendant son vieillissement. Nous avons vu que ces effets s'interprètent bien (à la fois qualitativement et quantitativement) dans une description du vieillissement en termes de marche au hasard dans des états métastables organisés hiérarchiquement en fonction de la température. Toutefois, cette image ne renseigne pas sur la façon dont les spins s'organisent dans l'espace réel pour produire ces effets. Elle reste encore mystérieuse et est le sujet actuellement d'un grand nombre d'études à la fois théoriques, numériques et expérimentales. La description simple de ces effets en termes de croissance de domaines d'ordre verre de spin (aléatoire) pose des problèmes. La nature de ces domaines d'ordre aléatoire reste mystérieuse. Dans un ferromagnétique, au contraire, la situation est *a priori* beaucoup plus claire et une description du vieillissement en termes de croissance de domaines est plus parlante. Il n'existe que deux états fondamentaux symétriques par renversement du temps, désignés couramment par 'up' et 'down'. Les domaines sont alors bien définis et peuvent même être observés expérimentalement. En l'absence de désordre, la croissance des domaines ferromagnétiques est un processus rapide qui n'implique que des échelles de temps microscopiques. L'introduction de désordre (impuretés non magnétiques, défauts structuraux) va ralentir considérablement cette dynamique de croissance des domaines en piégeant les parois. Ce sont ces phénomènes de dynamique lente dans des ferromagnétiques désordonnés exemples que nous nous proposons d'étudier dans cette partie en appliquant à ces systèmes les procédures expérimentales développées dans le cadre des études du vieillissement dans les verres de spin.

1. LE SYSTÈME $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$

Dans ce chapitre, nous présentons quelques propriétés magnétiques générales du système $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$ dans sa région ré-entrante c'est-à-dire dans le domaine de concentration $0.85 \leq x \leq 1.00$. Les mesures rapportées ici ont été effectuées sur des échantillons synthétisés par M. Noguès (CNRS, Meudon-Bellevue et Versailles) sous forme de poudre et caractérisés par différentes techniques. Nous commençons par une description de la structure et du diagramme de phase du système $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$, puis nous présentons les mesures d'aimantation et de susceptibilité alternative.

1.1 Structure et diagramme des phases

Le thiospinelle de chrome $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$ est un isolant magnétique frustré très étudié par diffraction de neutrons [99, 100]. Sa structure et son diagramme de phase sont représentés sur les figures 1.1 et 1.2. Le composé pur $CdCr_2S_4$ est un spinelle normal, tous les ions Cr^{3+} occupent les sites octaédriques (B) du réseau, tandis que les sites tétraédriques (A) sont occupés par les ions Cd^{2+} . Les ions Cr^{3+} sont dans un état électronique $3d^3$ conduisant à un moment magnétique $S = 3/2$ de type 'spin-only', du fait de l'extinction du moment orbital. L'interaction magnétique entre un ion Cr^{3+} et ses six premiers voisins est ferromagnétique ($J_1/k_B = 13.25 \pm 0.12$ K) [99, 100] et conduit à l'apparition du ferromagnétisme en dessous de $T_c = 84.5$ K. L'existence d'interactions de super-échange antiferromagnétique ($J_3/k_B = -0.915 \pm 0.015$ K) [101] entre les douze troisièmes plus proches voisins induit une frustration du réseau magnétique qui peut être quantifiée par le rapport d'interaction pondéré $R = \frac{z_3 J_3}{z_1 J_1} = -0.138$, rapport qui doit être comparé au rapport critique correspondant à la stabilité du ferromagnétisme pour la structure spinelle $R_c = -0.25$ [102, 103].

La dilution des ions Cr^{3+} par des ions In^{3+} non magnétiques renforce la frustration du système en amplifiant les interactions antiferromagnétiques par un facteur 9 [104, 105]. Ceci explique la disparition de l'ordre ferromagnétique pour des dilutions supérieures à 15 %. Ainsi, les composés $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$ dilués ($0.15 < x \leq 0.85$) ne montrent qu'une seule transition, vers une phase verre de spin à basse température. Par contre, pour des concentrations plus élevées en Cr^{3+} ($0.85 < x < 1$), l'ordre ferromagnétique survit et l'on observe en refroidissant une première transition entre la phase paramagnétique et une phase ferromagnétique, suivie à plus basse température d'une seconde transition entre cette phase ferromagnétique et une phase verre de spin. Ce

phénomène appelé ré-entrance a été très étudié [106, 107, 108, 109, 110, 111].

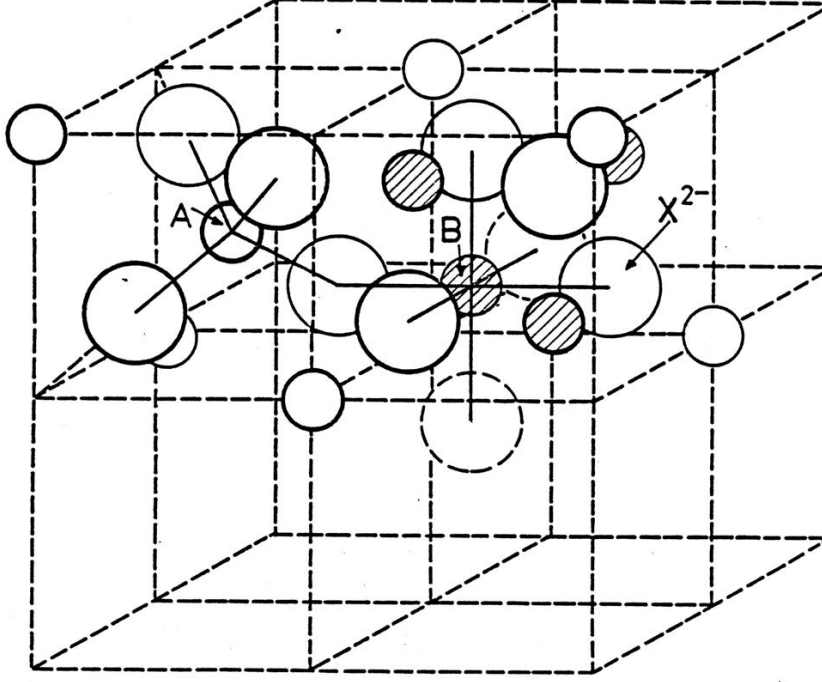


FIG. 1.1 – Représentation de la structure spinelle AB_2X_4 .

1.2 Aimantations FC et ZFC

Les aimantations FC et ZFC des différents échantillons de $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$ pour $0.85 \leq x \leq 1.00$ ont été mesurées en fonction de la température suivant les procédures standards, pour des champs magnétiques faibles de l'ordre de 10 Oe (afin de rester dans le régime de la réponse linéaire). Les résultats sont présentés sur la figure 1.3. Pour pouvoir comparer les mesures réalisées sur les différents échantillons possédant des géométries différentes, nous avons appliqué des corrections de champ démagnétisant et dans la suite, les susceptibilités sont présentées pour un facteur de forme sphérique.

A suffisamment haute température, tous les échantillons montrent un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss, leur susceptibilité magnétique augmente comme $C/(T - \theta)$ lorsque la température diminue (où C et θ sont respectivement la constante et la température de Curie). Les susceptibilités FC et ZFC coïncident, il n'y a pas d'irréversibilité. A plus basse température, différents comportements sont observés suivant les échantillons.

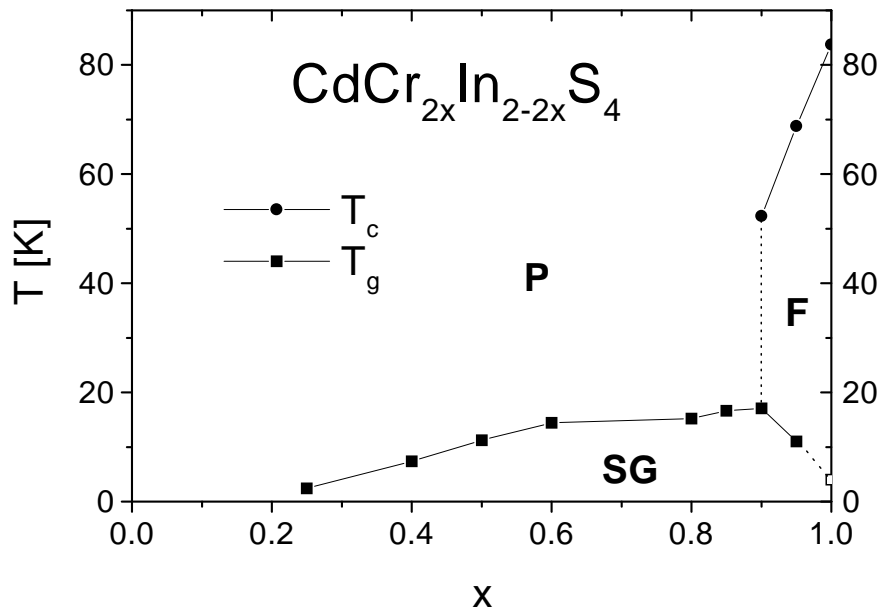


FIG. 1.2 – Diagramme de phase du thiospinelle $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$. Les points correspondant à $x < 0.85$ sont extraits de [55]. Pour $x > 0.85$, T_c est estimé par la position du point d'inflexion de l'augmentation de la susceptibilité hors phase $\chi''(T)$ à basse fréquence en refroidissant depuis les hautes températures. La même convention est utilisée pour la température de transition verre de spin T_g . Le carré ouvert du composé $x = 1.00$ correspond au pic de χ'' observé à basse température (voir texte).

La susceptibilité des échantillons pur $x = 1.00$ et faiblement dilué $x = 0.95$ augmente fortement lorsque la température diminue puis atteint un plateau. Ce changement de comportement signale la transition entre l'état paramagnétique à haute température et un état ferromagnétique, et permet d'estimer les températures de transition à respectivement $T_c = 84.5 \text{ K}$ et $T_c = 70 \text{ K}$ pour les échantillons $x = 1.00$ et $x = 0.95$. La transition est par ailleurs confirmée par des mesures de diffraction de neutrons [99, 100] qui révèlent au franchissement de T_c l'apparition d'une aimantation spontanée, de pics de Bragg magnétiques et d'ondes de spin caractéristiques d'un ordre ferromagnétique à longue portée. Cette phase ferromagnétique présente des irréversibilités, visibles pour les deux échantillons par la séparation des courbes d'aimantation FC et ZFC pour $T < T_c$. Lorsque la température diminue, on observe une augmentation de l'aimantation FC, que l'on peut attribuer à une légère polarisation de l'échantillon au passage de la transition, et dont la dépendance en température est reliée à celle de l'aimantation spontanée. D'autre part, le plateau, observé sur l'aimantation ZFC à un niveau correspondant au facteur de champ démagnétisant attendu, indique que les spins sont bien organisés en domaines ferromagnétiques.

Le comportement de l'échantillon fortement dilué $x = 0.90$ est remarquablement différent de celui des échantillons plus concentrés. L'augmentation des aimantations FC et ZFC lorsque la température diminue est beaucoup moins prononcée, et au lieu d'un plateau on observe une large bosse sur l'aimantation. Pour cet échantillon, les mesures de diffraction de neutrons [99, 100] montrent que l'ordre ferromagnétique ne s'établit pas à longue portée mais reste à courte portée. Aucun pic de Bragg magnétique n'est observé. Néanmoins, la forte valeur de l'aimantation, qui atteint au maximum de la bosse un niveau correspondant au facteur de champ démagnétisant attendu, indique que les spins sont tout de même organisés en domaines ou 'clusters' ferromagnétiques mais certainement de taille beaucoup plus petite que dans les échantillons plus concentrés. On remarque aussi qu'aucune séparation FC et ZFC n'est visible dans la région de la bosse.

A plus basse température, alors que rien de particulier ne se produit dans l'échantillon pur, les aimantations FC des échantillons $x = 0.95$ et 0.90 décroissent et plafonnent à une valeur à peu près indépendante de la température. En parallèle, on observe une chute rapide de l'aimantation ZFC. Ce changement qualitatif de comportement révèle une seconde transition entre la phase ferromagnétique et la phase verre de spin ré-entrante, et peut être comparé au comportement verre de spin de référence illustré par les courbes FC et ZFC du composé $x = 0.85$. Notons, par ailleurs, que les mesures de diffraction de neutrons [99, 100] montrent que l'ordre ferromagnétique (pics de Bragg) subsiste dans la région verre de spin ré-entrante du composé $x = 0.95$.

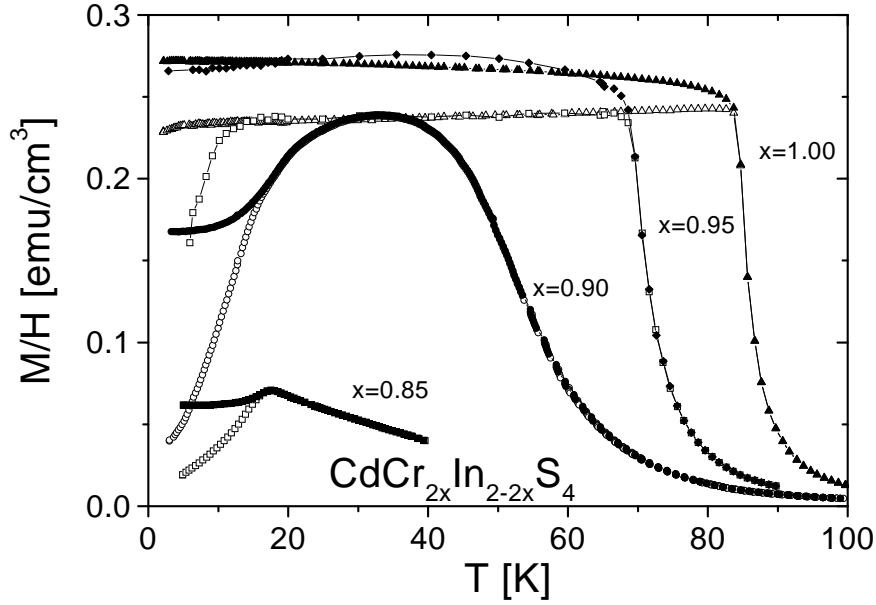


FIG. 1.3 – Aimantations FC (symboles pleins) et ZFC (symboles ouverts), normalisées à la valeur du champ H , des échantillons $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ pour $0.85 \leq x \leq 1.00$ en fonction de la température. Le champ utilisé pour les mesures est ~ 10 Oe.

1.3 Susceptibilité alternative

Pour compléter l'analyse précédente, nous avons mesuré la susceptibilité alternative basse fréquence des différents échantillons $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ en fonction de la température. Les parties réelles χ' et imaginaires χ'' sont représentées sur la figure 1.4 pour une fréquence de 0.4 Hz. Comme on peut le voir, la dépendance en température de χ' ressemble beaucoup à celle de la susceptibilité ZFC. La susceptibilité hors phase χ'' , plus directement reliée à la dissipation, fournit des informations complémentaires sur les différents échantillons.

L'apparition du ferromagnétisme est signalée par une augmentation marquée de χ'' lorsque les échantillons sont refroidis depuis leur état paramagnétique à haute température. Cette augmentation indique que les temps caractéristiques des processus dynamiques ont atteint une valeur comparable au temps de mesure macroscopique (égal ici à l'inverse de la fréquence ω du champ alternatif). Ce comportement général est attendu à l'approche d'une transition de phase où le temps de relaxation typique diverge comme une loi de puissance de la température réduite. Il est alors courant de définir la température de transition de phase $T_c(\omega)$ en repérant la position du point d'inflexion de cette augmentation de χ'' . L'analyse de la dépendance en fréquence de $T_c(\omega)$ est alors compatible avec un comportement critique.

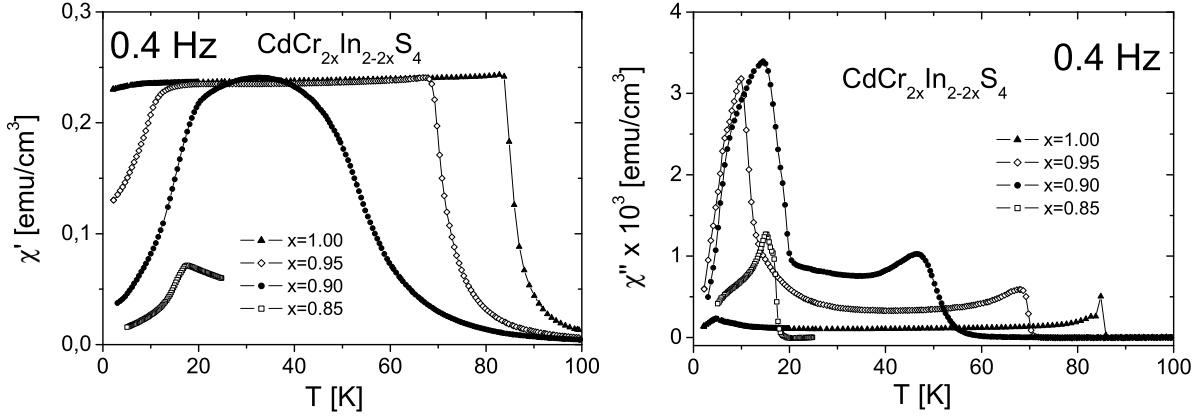


FIG. 1.4 – Partie réelle χ' (à gauche) et partie imaginaire χ'' (à droite) de la susceptibilité alternative des échantillons $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ pour $0.85 \leq x \leq 1.00$ en fonction de la température à 0.4 Hz ($h = 1.7$ Oe).

En dessous de T_c , la susceptibilité hors phase χ'' garde une valeur non nulle faiblement dépendante de la température dans toute la région ferromagnétique montrant ainsi que des processus dissipatifs subsistent dans la phase ferromagnétique. Plus la dilution est importante, plus le niveau de dissipation est élevé. Le désordre induit par la dilution a donc pour conséquence de ralentir la dynamique, produisant ainsi une augmentation du retard de la réponse *ac* et de la dissipation basse fréquence.

A plus basse température, on observe des pics ayant une dépendance en fréquence critique dans la susceptibilité hors phase χ'' des échantillons dilués. Ces pics signalent la transition de l'état ferromagnétique à l'état verre de spin ré-entrant, et apparaissent à des températures correspondant à peu près à celles du début du régime de fortes irréversibilités visibles sur les aimantations FC et ZFC. Curieusement, un petit pic est aussi observé à basse température sur le χ'' de l'échantillon pur alors qu'aucune transition vers une phase verre de spin ré-entrante n'est attendue pour ce composé. Nous avons étudié la dépendance en fréquence de ce pic dans la gamme $[0.01 \text{ Hz} - 10 \text{ Hz}]$ et nous avons trouvé un comportement bien décrit par une loi d'Arrhénius suggérant ainsi un gel dynamique des moments magnétiques. Nous ne connaissons pas à l'heure actuelle l'origine de ce pic mais il semble, de toute évidence, d'une nature différente de celui observé dans les échantillons dilués.

2. L'ÉCHANTILLON $X = 0.95$

Dans ce chapitre, nous présentons une étude comparative des propriétés de dynamique lente et de vieillissement des phases ferromagnétique désordonnée et verre de spin ré-entrante du système $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$ pour la concentration $x = 0.95$. La motivation initiale de cette étude était de tester l'existence d'effet de rajeunissement et de mémoire en faisant subir des variations de température à un système où le vieillissement peut être *a priori* bien décrit en termes de croissance de domaines. Nous commençons par décrire le résultat d'une expérience qui met en évidence (indirectement) cette croissance des domaines dans la phase ferromagnétique de l'échantillon $x = 0.95$, puis nous comparons plus précisément le vieillissement dans les deux phases de cet échantillon. Enfin, nous discutons l'ensemble des observations expérimentales.

2.1 Croissance des domaines ferromagnétiques

La figure 2.1 montre le résultat de mesures de χ'' au voisinage de la température de transition ferromagnétique. Les courbes ont été obtenues en refroidissant l'échantillon depuis l'état paramagnétique jusqu'à 65 K puis en le réchauffant, pour différentes vitesses de refroidissement/réchauffement. Le comportement de χ'' , qui est relié à la densité de parois de domaines, est clairement hystérétique (la courbe de réchauffement est toujours plus basse que la courbe de refroidissement) et sensible à la vitesse de variation de la température (pendant le refroidissement, χ'' est plus faible pour des vitesses plus faibles). Cet effet est aussi observé dans des verres dipolaires où la croissance thermiquement activée des domaines est un scénario naturel [48]. L'hystérèse est essentiellement déterminée par le temps passé au voisinage de la transition où les parois des domaines ferromagnétiques sont faiblement piégées. Enfin, on n'observe pas d'hystérèse significative sur χ' , probablement parce que χ' est dominé par une réponse de volume des domaines bien moins sensible que χ'' à la dynamique des parois.

2.2 Vieillissement

Afin d'étudier à la fois le vieillissement dans les deux phases et l'existence d'effets de rajeunissement et de mémoire dans cet échantillon, nous avons testé l'influence de paliers d'attente pendant le refroidissement sur la dépendance en température de la susceptibilité alternative.

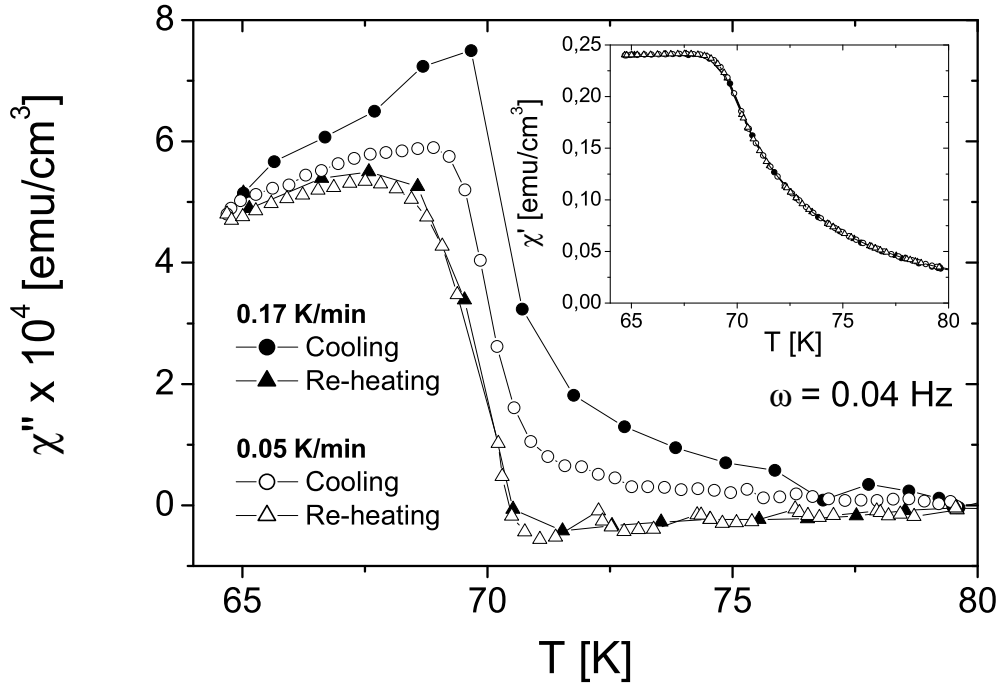


FIG. 2.1 – Comportement hystérétique de la susceptibilité hors phase χ'' de l'échantillon $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ pour $x = 0.95$ au voisinage de sa transition ferromagnétique. L'échantillon a été refroidi puis réchauffé entre 80 K et 65 K à différentes vitesses, 0.17 K/min (symboles pleins) et 0.05 K/min (symboles ouverts). La diminution de χ'' observée peut être attribuée à la diminution de la contribution dissipative des parois de domaines ferromagnétiques. Aucune hystérèse n'est visible sur χ' (insert).

Dans un premier temps, nous avons mesuré des courbes de référence de refroidissement et de réchauffement. L'échantillon a été refroidi lentement (2 mK/s) depuis sa phase paramagnétique ($T = 100 \text{ K}$) jusqu'à 3 K puis réchauffé à la même vitesse jusqu'à 100 K et sa susceptibilité alternative a été mesurée pour trois fréquences différentes du champ ac (0.04 Hz , 0.4 Hz et 4 Hz). Dans un second temps, l'expérience a été répétée mais cette fois-ci le refroidissement a été interrompu à 6 températures différentes T_i , à la fois dans la phase ferromagnétique désordonnée et dans la phase verre de spin, et l'échantillon a été vieilli à ces températures pendant un temps d'attente $t_w = 9 \text{ h}$.

2.2.1 Vieillessement isotherme

Nous commençons par l'analyse des différents vieillissements isothermes effectués pendant le refroidissement. A chaque température T_i , on observe une décroissance lente de la susceptibilité hors phase χ'' en fonction du temps. Les relaxations de χ' , bien que systématiques, restent inférieures à 1 %. Afin d'illustrer l'effet de la température sur le vieillissement, les courbes ainsi que les amplitudes des relaxations de χ'' mesurées aux différentes températures (à 0.4 Hz) sont présentées respectivement sur la figure 2.2 et dans la table 2.1. La relaxation est toujours plus forte, en valeur absolue comme en valeur relative, dans la phase verre de spin que dans la phase ferromagnétique. Concernant maintenant l'effet de la fréquence sur le vieillissement, nous observons dans les deux phases que l'amplitude de relaxation augmente lorsque la fréquence diminue (dans la fenêtre de temps expérimentale fixée). Plus quantitativement, il est possible de superposer, à chaque température, les courbes de relaxation correspondant aux trois fréquences utilisées sur une même courbe maîtresse en leur soustrayant une partie stationnaire $\chi''_{eq}(\omega)$ et en les traçant en fonction de la variable d'échelle $\omega(t + t_0)$ (où t_0 est un temps de décalage qui permet de prendre en compte le fait que la procédure de refroidissement n'est pas instantanée). Le résultat de ce 'scaling' est illustré sur la figure 2.3 pour deux températures 8 K et 67 K respectivement dans les phases verre de spin ré-entrante et ferromagnétique.

2.2.2 Effet de rajeunissement et mémoire

Nous abordons maintenant l'effet des variations de température sur le vieillissement qui est illustré sur la figure 2.4. Lorsque le refroidissement reprend après chaque vieillissement isotherme à T_i , on observe que χ'' rejoint rapidement la courbe de référence de refroidissement. Il s'agit là d'un effet de rajeunissement dans le sens où la dissipation due aux processus de vieillissement se trouve relancée par une variation négative de température. Le vieillissement effectué à T_i n'a pas permis au système de s'approcher plus près de l'équilibre à $T < T_i$ et contraste avec le comportement d'accumulation du vieillissement en température observé sur l'hystérèse au voisinage de la transition para-ferromagnétique.

TAB. 2.1 – Amplitudes des relaxations isothermes de χ'' à 0.4 Hz en valeur absolue et relative à différentes températures T_m après un refroidissement lent (2 mK/min) pour l'échantillon $x = 0.95$ $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ après un temps de vieillissement $t_w = 30000$ s et $t_w = 15000$ s ($T_c = 70$ K and $T_g = 10$ K).

T [K]	$\Delta\chi'' \times 10^5$ [emu/cm ³] ($t_w = 30000$ s)	$\Delta\chi''/\chi'' \times 100$ ($t_w = 30000$ s)	$\Delta\chi'' \times 10^5$ [emu/cm ³] ($t_w = 15000$ s)	$\Delta\chi''/\chi'' \times 100$ ($t_w = 15000$ s)
67 (0.96 T_c)	4.0	7.9	3.5	6.8
40 (0.57 T_c)	1.2	3.8	1.0	3.1
20 (0.29 T_c)	2.8	5.0	2.4	4.2
13 (0.19 T_c)	5.7	4.8	4.6	3.9
8 (0.80 T_g)	26.5	11.7	22.2	9.6
5 (0.50 T_g)	9.2	5.6	7.1	4.3

Le deuxième point intéressant, dans cette expérience, apparaît lorsque l'échantillon est réchauffé à partir de 3 K. Dans la phase verre de spin (figure 2.4 de gauche), lorsqu'on s'approche des températures T_i auxquelles on a laissé vieillir l'échantillon pendant le refroidissement, χ'' s'écarte de la courbe de référence et montre un creux caractéristique à T_i avant de rejoindre la référence à une température un peu plus élevée. Ces creux montrent que l'échantillon, malgré son rajeunissement apparent, a en fait gardé la mémoire de chaque vieillissement effectué pendant le refroidissement. Dans la phase ferromagnétique ($T_i = 20, 40$ et 67 K), au contraire, aucun creux n'est observé au réchauffement et χ'' reste superposé à la référence. Il n'y a donc pas d'effet mémoire dans ce cas.

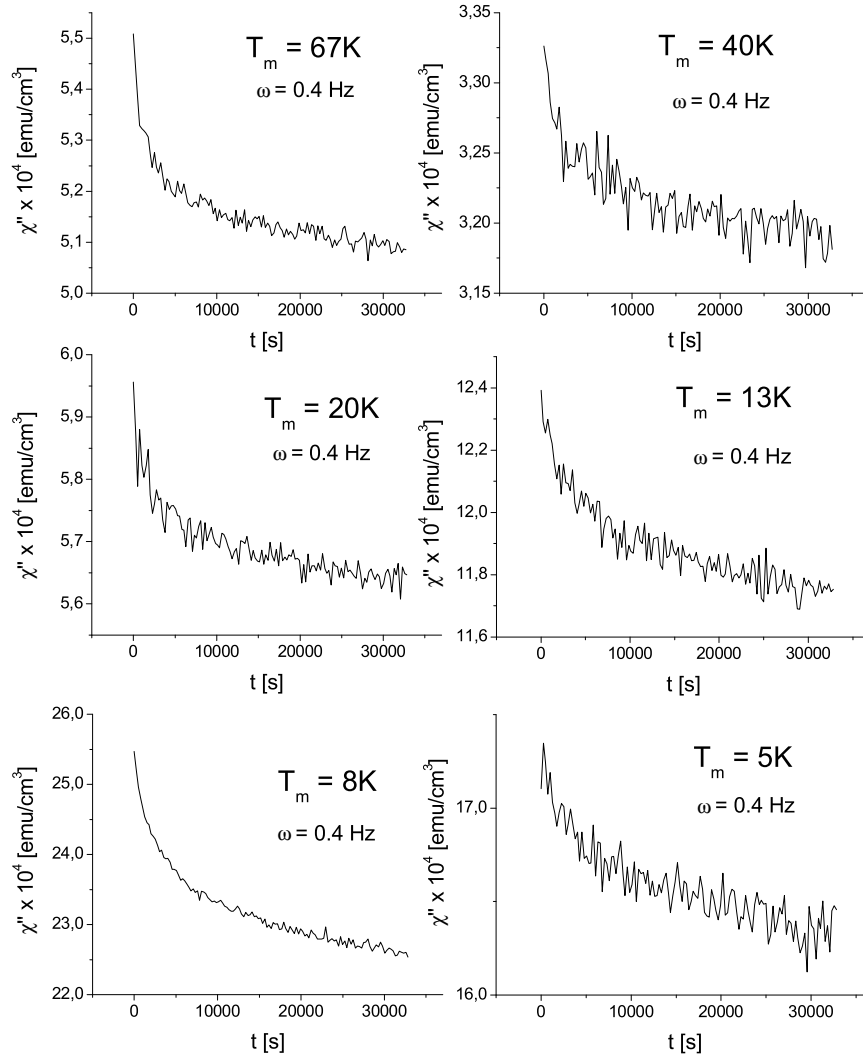


FIG. 2.2 – Relaxation de la susceptibilité hors phase χ'' du $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ pour $x = 0.95$ à différentes températures T_m à 0.4 Hz après un refroidissement lent (2 mK/s).

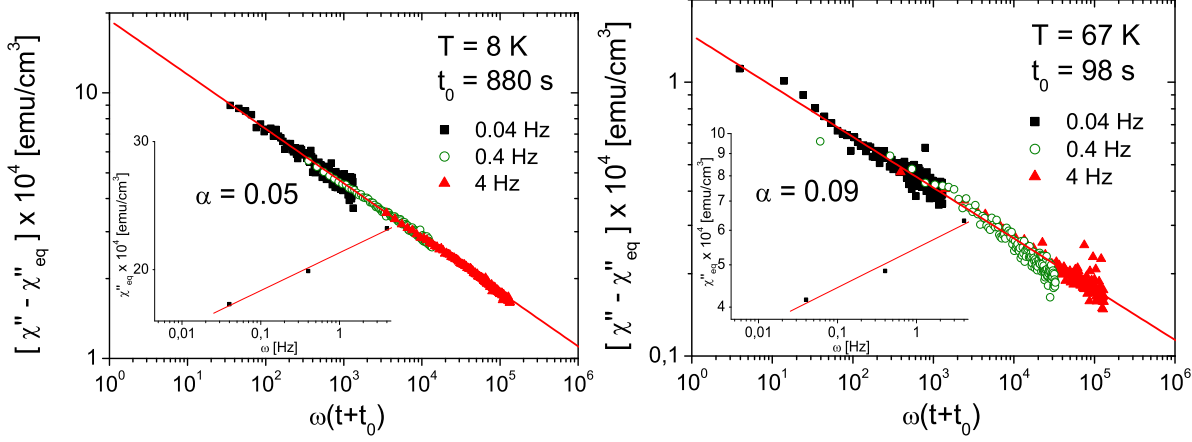


FIG. 2.3 – *Scaling des courbes de relaxation de $\chi''(\omega, t)$ à $T_i = 8\text{ K}$ (gauche) et $T_i = 67\text{ K}$ (droite) pour les trois fréquences $\omega = 0.04, 0.4$ et 4 Hz . Les parties stationnaires $\chi''_{eq}(\omega)$, obtenues par ajustement à une loi de puissance $\chi''(\omega, t) = A[\omega(t + t_0)]^{-b} + \chi''_{eq}(\omega)$ (où A, b sont les paramètres de la loi de puissance et t_0 un temps de décalage qui permet de prendre en compte le fait que la procédure de refroidissement n'est pas instantanée), ont été soustraites afin d'illustrer le comportement d'échelle de la partie non stationnaire. Pour chaque température, on trouve un exposant $b = 0.2$ et la dépendance en fréquence des parties stationnaires (inserts) est compatible avec une loi de puissance $\sim \omega^\alpha$ avec $\alpha = 0.06$.*

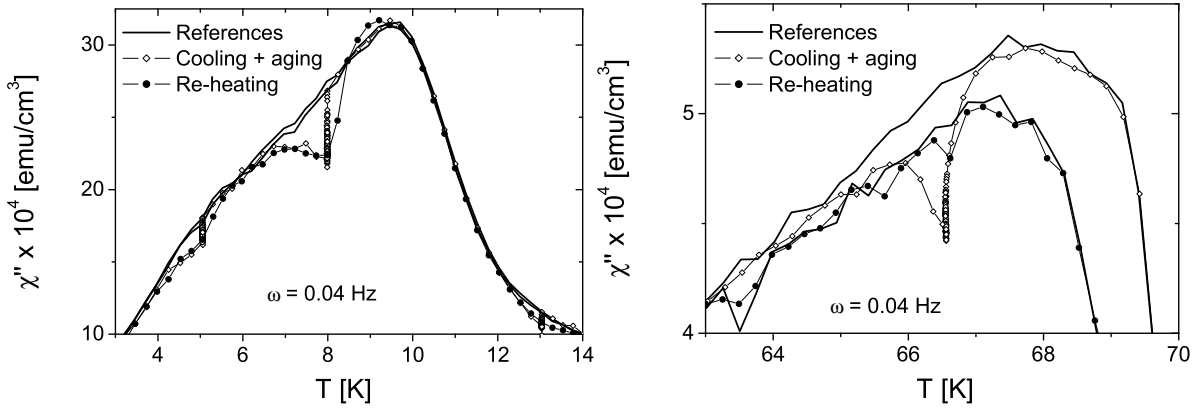


FIG. 2.4 – *A gauche : vieillissement et effet de rajeunissement et mémoire dans la phase verre de spin ré-entrante du composé $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ pour $x = 0.95$; à droite : vieillissement et effet de rajeunissement sans mémoire dans la phase ferromagnétique de ce même composé.*

2.3 Discussion

Croissance des domaines ferromagnétiques et dynamique de type verre de spin

Les expériences précédentes montrent que le vieillissement, observé dans la phase ferromagnétique désordonnée de l'échantillon de $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$ pour $x = 0.95$, présente à la fois certains aspects caractéristiques de processus de type croissance de domaines (hystérèse à T_c très sensible à la vitesse de refroidissement) et d'autres qui relèvent plus de processus de type verre de spin (effet rajeunissement).

Dans un matériau ferromagnétique idéal, la croissance de domaine, qui traduit le développement de l'ordre ferromagnétique sur des distances de plus en plus grandes se produit naturellement après une trempe depuis la phase paramagnétique. Il s'agit dans ce cas d'un processus rapide qui n'implique que des échelles de temps microscopiques et est donc difficile à observer aux échelles de temps du laboratoire. La situation change cependant dramatiquement en présence de sites de piégeage aléatoires (impuretés non magnétiques, défauts structuraux). Les parois de domaines ont alors tendance à être piégées par le désordre et il en résulte un grand nombre de conformations métastables, séparées par des barrières d'énergie de toutes tailles, dont l'exploration par activation thermique va donner naissance à des phénomènes de dynamique lente.

En fait, il a été remarqué [93] que le problème d'une interface élastique piégée dans un potentiel aléatoire présente de nombreux points communs avec celui des verres de spin. La frustration provient de la compétition entre l'élasticité de l'interface, qui tend à favoriser une interface lisse, et le désordre qui tend à favoriser une interface rugueuse. Plusieurs arguments théoriques [94] suggèrent que le paysage d'énergie libre d'une paroi de domaine piégée est hiérarchique, une reconformation de la paroi à petite échelle ℓ correspondant au franchissement d'une petite barrière d'énergie $B_T(\ell) \sim \Delta(T) \cdot \ell^\psi$ où $\Delta(T)$ est un facteur d'échelle qui varie rapidement avec la température.

La situation est en fait assez similaire à celle rencontrée dans les verres de spin et est schématisée sur la figure 2.5. Après une trempe à $T < T_c$, la paroi, pour minimiser son énergie libre, se reconforme sur des échelles de longueur ℓ de plus en plus grandes au cours du temps, ce qui se traduit par du vieillissement [93]. La longueur typique de reconformation ℓ^* à une température T est telle que $B(\ell^*) \sim k_B T$. Les modes de grande longueur d'onde $\ell > \ell^*$ sont gelés tandis que ceux de petite longueur d'onde $\ell < \ell^*$ fluctuent à l'équilibre. Lorsque la température diminue, la longueur typique de reconformation ℓ^* diminue. Deux phénomènes se produisent alors. D'une part, les modes qui étaient équilibrés à plus haute température se mettent maintenant à vieillir du fait du changement des poids de Boltzmann avec la température. Cette mise hors d'équilibre produit la relance de la dissipation observée dans l'effet de rajeunissement. D'autre part, les modes qui vieillissaient à plus haute température vont se geler et enregistrer ainsi la conformation atteinte à grande échelle qui pourra être retrouvée au réchauffement (effet mémoire).

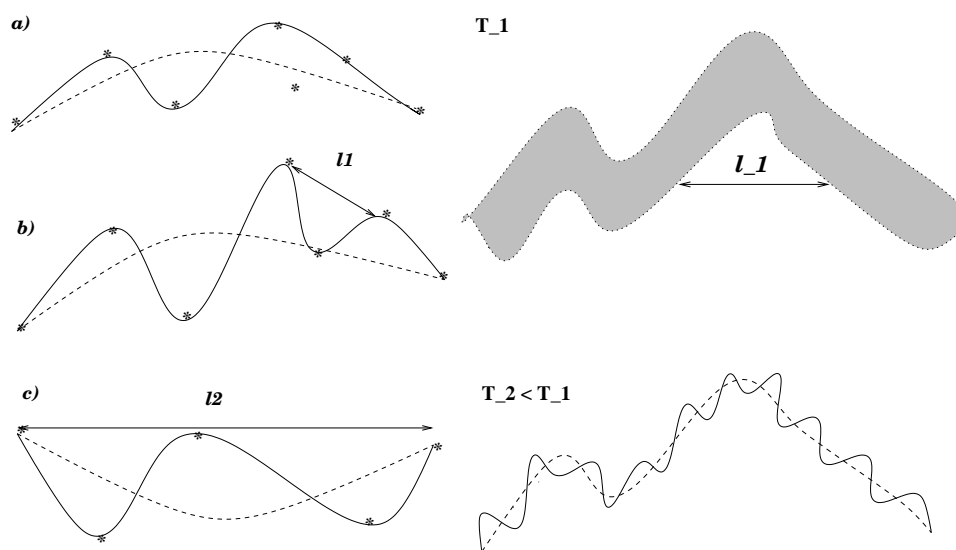


FIG. 2.5 – Un mécanisme de reconfiguration de paroi pour expliquer le vieillissement et les effets de rajeunissement et de mémoire. A gauche : vieillissement isotherme, la paroi se reconfigure sur des échelles de longueur de plus en plus grandes (du haut vers le bas); à droite : à température donnée, la paroi est équilibrée à petite échelle (partie grisée) et vieilli à grande échelle. Lorsque la température diminue, la conformation à grande échelle se fige (mémoire) et les modes de petite longueur d'onde qui étaient équilibrés à plus haute température se mettent à vieillir (rajeunissement). D'après Bouchaud [93].

Dans la phase ferromagnétique (et en particulier près de T_c), en parallèle avec ces processus de reconformations de parois, la taille moyenne des domaines croît avec le temps. En conséquence, les impuretés, avec lesquelles la paroi interagit, changent elles aussi au cours du temps. Ce mouvement d'ensemble des parois ne permet pas de préserver la mémoire des reconformations. Dans l'échantillon $x = 0.95$, la croissance des domaines ferromagnétiques est visible sur l'hystérèse entre les courbes de χ'' de refroidissement et de réchauffement. Il est alors probable que l'absence de mémoire dans la phase ferromagnétique, observée dans l'expérience de la figure 2.4 droite où celle-ci est testée après une longue excursion à basse température, soit due à un déplacement significatif des parois.

Pour tester ce scénario dans lequel la mémoire d'un vieillissement effectué à T_i est effacée par le temps passé à $T < T_i$, nous avons réalisé une autre expérience dans laquelle on varie ce temps. L'échantillon $x = 0.95$ a été refroidi lentement (2 mK/s) jusqu'à $T_i = 67 \text{ K}$ et vieilli pendant 3.5 h . Le refroidissement a ensuite été repris jusqu'à une température T_0 , puis l'échantillon a été réchauffé à la même vitesse jusque dans sa phase paramagnétique. Plusieurs expériences correspondant à différentes valeurs de T_0 (64, 60, 50 et 30 K) ont été effectuées afin d'étudier l'effet de la durée de l'excursion à $T < T_i$. Pendant toute l'histoire thermique, la susceptibilité alternative de l'échantillon a été mesurée, et afin de minimiser le temps de mesure la fréquence la plus basse 0.04 Hz a été supprimée.

Les résultats sont présentés sur la figure 2.6. Le rapport signal/bruit n'est pas très bon mais un écart systématique de χ'' par rapport à la courbe référence est observé au voisinage de la température T_i à laquelle l'échantillon a été vieilli pendant le refroidissement. L'effet mémoire est seulement partiel puisque l'amplitude du 'creux' observé sur χ'' est plus faible que l'amplitude totale de la relaxation observée au cours du vieillissement à T_i . De plus, ce creux a tendance à disparaître lorsque T_0 diminue, c'est-à-dire lorsque le temps passé à basse température augmente. Cette dernière expérience confirme le scénario de croissance de domaines et reconformations de parois décrit plus haut.

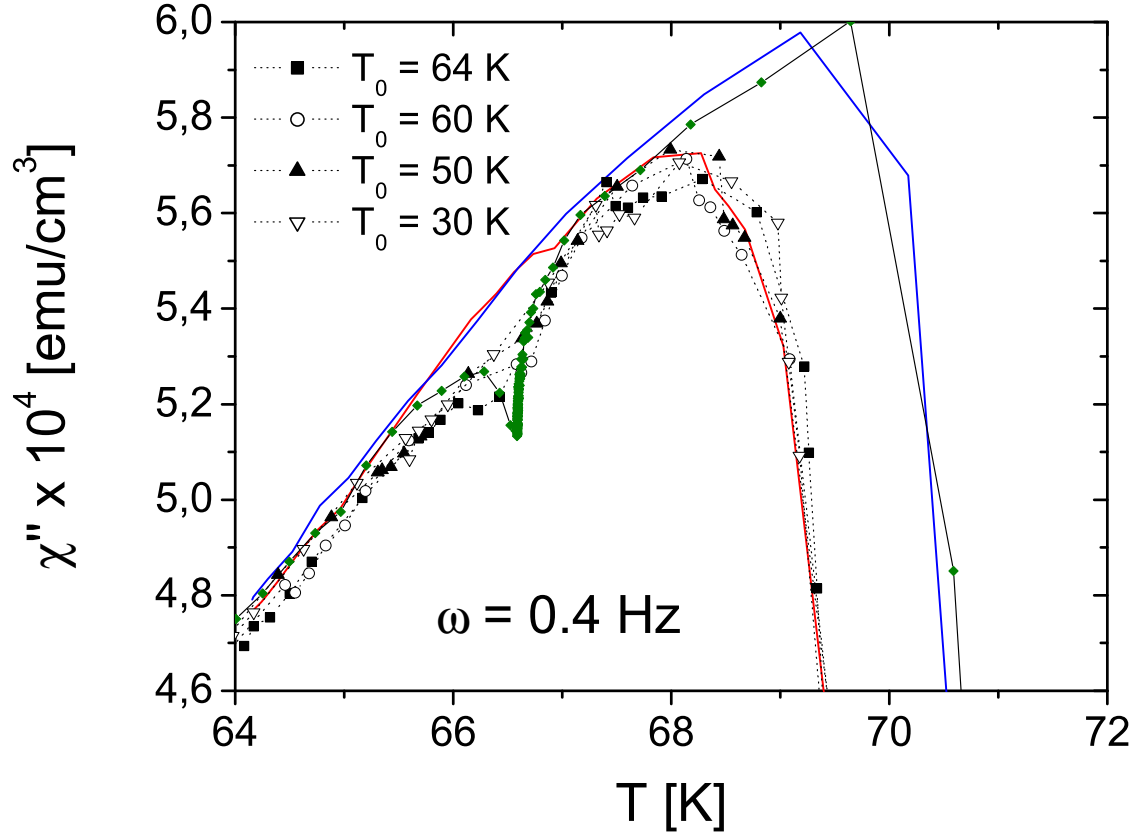


FIG. 2.6 – Effet de mémoire partiel sur χ'' dans la phase ferromagnétique de l'échantillon $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ pour $x = 0.95$. L'échantillon a été refroidi lentement (2 mK/s) depuis sa phase paramagnétique jusqu'à $T_m = 67$ K, vieilli à cette température pendant 3.5 h puis refroidi à nouveau jusqu'à T_0 (diamants pleins) avant d'être réchauffé à la même vitesse (autres symboles). Plusieurs expériences correspondant à différents T_0 ont été effectuées pour tester l'effet du temps passé à $T < T_m$. Pour une histoire courte (T_0 voisin de T_m) on observe un effet de mémoire partiel. Cet effet s'évanouit pour des histoires plus longues.

3. L'ÉCHANTILLON $X = 0.90$

Dans ce chapitre, nous présentons maintenant le résultat d'une étude similaire à celle présentée dans le chapitre précédent, mais réalisée cette fois-ci sur l'échantillon de thiospinelle $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$ $x = 0.90$ (plus dilué) pour lequel l'ordre ferromagnétique ne s'établit pas à longue portée mais reste à courte portée. La comparaison avec les résultats obtenus sur les échantillons plus concentrés $x = 0.95$ et $x = 1.00$ fournit des informations complémentaires sur l'effet du désordre de site induit par la dilution des Cr^{3+} dans les phénomènes observés.

Les résultats des mesures de caractérisation (ZFC, FC, χ' , χ'') en fonction de la température, effectuées sur cet échantillon, ont déjà été présentés dans le premier chapitre de cette partie. Aussi, nous abordons directement l'étude de la dynamique hors d'équilibre.

3.1 Vieillessement isotherme

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au vieillissement isotherme de cet échantillon que nous avons caractérisé par des mesures de relaxation de susceptibilité alternative.

3.1.1 Amplitudes de vieillissement

Dans une première expérience, nous avons mesuré la susceptibilité alternative de l'échantillon $x = 0.90$, pour trois fréquences différentes (0.04, 0.4 et 4 Hz), en refroidissant lentement l'échantillon (1 mK/s) depuis sa phase paramagnétique jusqu'à 3 K , et en interrompant le refroidissement par plusieurs attentes à températures constantes T_i pendant un temps $t_w = 15000$ s afin de comparer le vieillissement à ces différentes températures T_i . Quatre valeurs de T_i (42, 30, 17 et 10 K) ont été utilisées. Les différentes relaxations obtenues sont présentées sur la figure 3.1 pour la susceptibilité hors phase χ'' . La partie en phase χ' relaxe aussi mais beaucoup moins en valeur relative (< 1 %).

Nous avons reporté dans le tableau 16.1 les amplitudes des relaxations observées à ces températures T_i . Les amplitudes de relaxation sont plus importantes dans la phase verre de spin ré-entrante que dans la phase ferromagnétique.

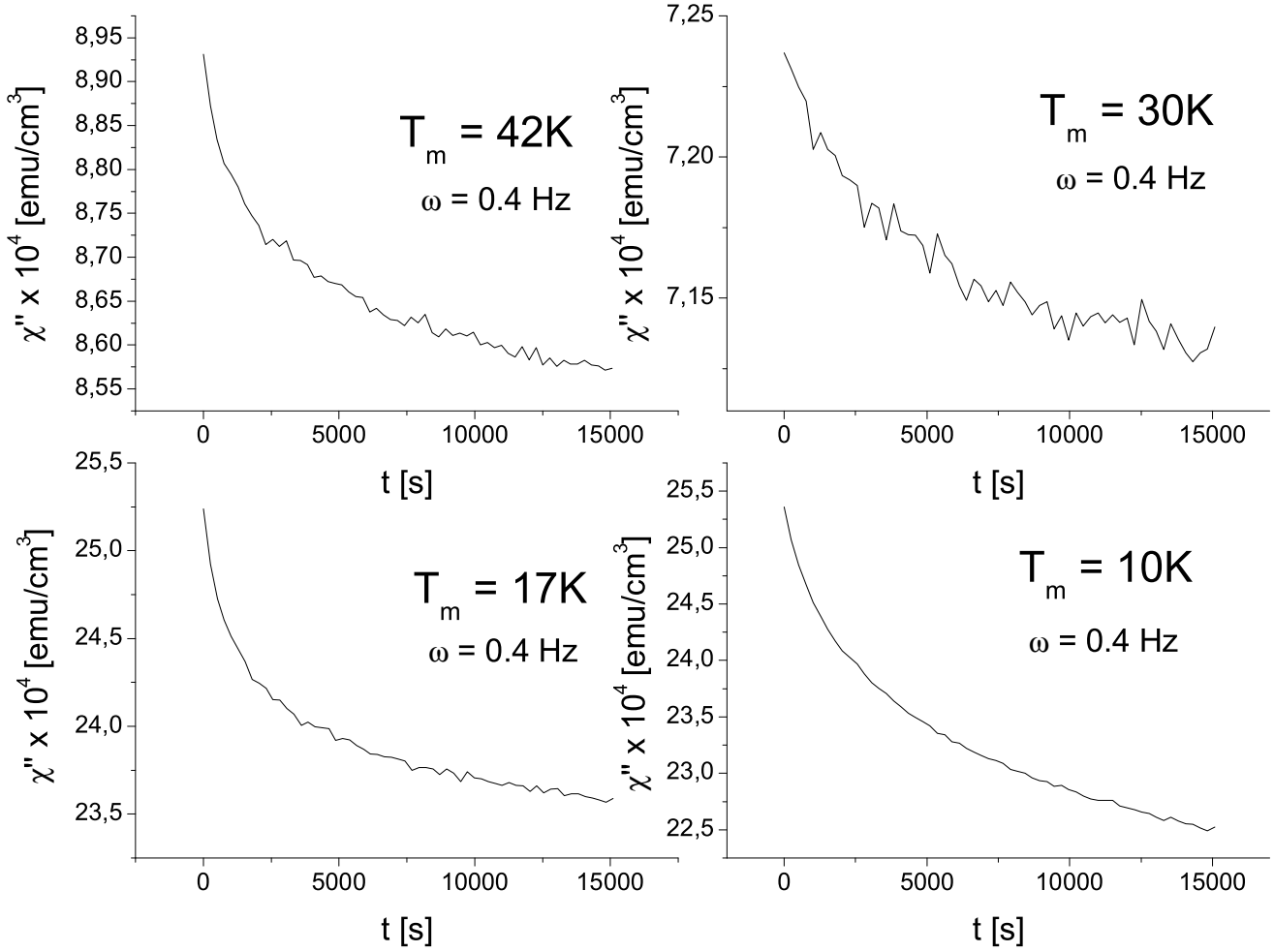


FIG. 3.1 – Relaxation de la susceptibilité hors phase χ'' du $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ pour $x = 0.90$ à différentes températures à 0.4 Hz après un refroidissement lent (1 mK/s).

TAB. 3.1 – Amplitudes des relaxations isothermes de χ'' à 0.4 Hz en valeurs absolue et relative à différentes températures T_m après un refroidissement lent (1 mK/s) pour l'échantillon $x = 0.90$ $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ après un temps de vieillissement $t_w = 15000 \text{ s}$ ($T_c = 50 \text{ K}$ and $T_g = 18 \text{ K}$).

T [K]	$\Delta\chi'' \times 10^5$ [emu/cm ³]	$\Delta\chi''/\chi'' \times 100$
42 (0.84 T_c)	3.5	4.1
30 (0.60 T_c)	1.1	1.6
17 (0.95 T_g)	16.0	6.9
10 (0.56 T_g)	29.0	12.9

3.1.2 Loi d'échelle

Nous avons étudié en détail le comportement d'échelle du vieillissement observé sur la susceptibilité alternative de l'échantillon $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$ pour $x = 0.90$ dans sa phase ferromagnétique.

L'échantillon a cette fois été trempé (40 mK/s) depuis sa phase paramagnétique jusqu'à une température $T_m = 42 \text{ K}$ dans sa phase ferromagnétique, et sa susceptibilité alternative $\chi(\omega, t)$ a été mesurée en fonction du temps pour différentes fréquences ω du champ d'excitation dans la gamme $[0.04 \text{ Hz} - 4 \text{ Hz}]$. La figure 3.2 montre les différentes courbes de relaxation obtenues, tracées ici en fonction de la variable réduite ωt . Plus la fréquence est élevée, plus l'amplitude de relaxation observée dans la fenêtre de temps expérimentale est faible et plus la valeur asymptotique apparente de ces relaxations (partie stationnaire) augmente.

Afin de tester l'existence d'un comportement d'échelle en ωt de la partie non stationnaire de la susceptibilité alternative, nous avons appliqué la procédure de 'scaling' habituellement utilisée dans les verres de spin aux relaxations mesurées dans la phase ferromagnétique de cet échantillon. Nous avons donc ajusté à ces différentes courbes de relaxation une loi de puissance :

$$\chi''(\omega, t) = A(\omega t)^{-b} + \chi''_{eq}(\omega) \quad (3.1)$$

où A , b et $\chi''_{eq}(\omega)$ ont été pris comme paramètres. La figure 3.3 gauche montre les différentes courbes de relaxation tracées en fonction de ωt après soustraction de la partie stationnaire $\chi''_{eq}(\omega)$ extraite de l'ajustement. L'ajustement est très bon et donne $b = 0.20$, valeur similaire à celle trouvée dans les verres de spin. Sur la figure 3.3, nous montrons un ajustement d'une loi de puissance du type ω^α à la partie stationnaire $\chi''_{eq}(\omega)$ de la susceptibilité alternative. Là encore l'ajustement est bon et donne un exposant $\alpha = 0.08$ tout à fait compatible avec les valeurs habituellement observées dans les verres de spin.

3.2 Rajeunissement et mémoire

Dans le chapitre précédent, nous avons vu, en étudiant le vieillissement de la phase ferromagnétique désordonnée de l'échantillon $x = 0.95$, qu'il est possible d'y faire apparaître des effets de rajeunissement et de mémoire similaires à ceux observés dans les verres de spin. Toutefois, l'effet de mémoire est très 'fragile' dans cette phase ferromagnétique puisqu'il est rapidement effacé par une excursion à basse température. Nous reprenons maintenant l'étude de ces effets de rajeunissement et de mémoire dans la phase ferromagnétique de l'échantillon plus désordonné $x = 0.90$ afin de tester l'effet du désordre dans le cadre de cette phénoménologie.

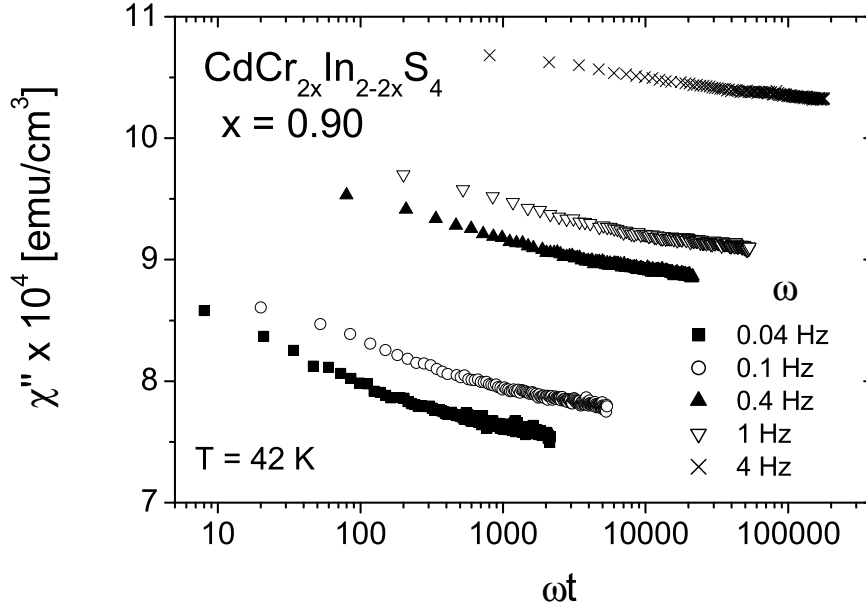


FIG. 3.2 – Relaxation de la susceptibilité hors phase χ'' du $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ pour $x = 0.90$ après une trempe à 42 K en fonction de ωt , pour différentes fréquences ω dans la gamme [0.04 Hz - 4 Hz].

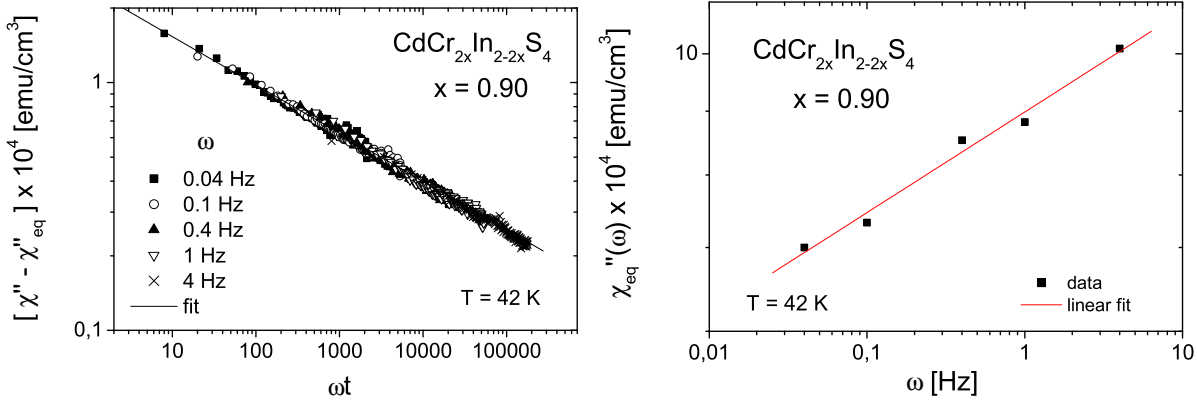


FIG. 3.3 – A gauche : courbes de relaxation de la figure 3.2 scalées en fonction de ωt après soustraction d'une partie stationnaire $\chi''_{eq}(\omega)$. La ligne en trait plein est un ajustement à une loi de puissance $(\omega t)^{-b}$ avec $b = 0.20$; à droite : partie stationnaire $\chi''_{eq}(\omega)$ des relaxations de la figure de gauche en fonction de la fréquence ω . La ligne en trait plein est un ajustement à une loi de puissance ω^α avec $\alpha = 0.08$.

3.2.1 Refroidissement continu

Dans une première expérience, nous avons testé l'existence d'effets de rajeunissement et de mémoire dans la phase ferromagnétique de l'échantillon $x = 0.90$ en utilisant une procédure similaire à celle qui nous avait permis de mettre ces effets en évidence dans l'échantillon $x = 0.95$ sur la dépendance en température de la susceptibilité alternative.

L'échantillon a été refroidi lentement (2 mK/s) depuis sa phase paramagnétique jusqu'à une température de mesure $T_m = 42 \text{ K}$, dans sa phase ferromagnétique, où il a été vieilli à température constante pendant 8 h . Après ce vieillissement, le refroidissement a été repris jusqu'à une température finale T_0 , puis l'échantillon a été réchauffé (4 mK/s) jusque dans sa phase paramagnétique. Trois expériences différentes, correspondant respectivement à $T_0 = 38$, 30 et 20 K , ont été effectuées. Tout au long de ces histoires thermiques, la susceptibilité alternative de l'échantillon a été mesurée. Les résultats, présentés sur la figure 3.4 (gauche), sont comparés à des courbes de référence enregistrées en répétant les expériences sans étape de vieillissement à T_m pendant le refroidissement (afin de ne pas surcharger la figure, les résultats de l'expérience correspondant à $T_0 = 30 \text{ K}$ ne sont pas présentés sur cette figure).

Dans chaque expérience, le vieillissement effectué à T_m est clairement visible dans la relaxation vers le bas de χ'' à cette température. Un effet de rajeunissement est aussi observé lorsque le refroidissement reprend : χ'' augmente tout d'abord et revient rapidement sur la courbe de refroidissement de référence. Au moment où ces deux courbes se rejoignent, l'échantillon semble ainsi avoir complètement oublié le temps t_w passé à T_m .

Lorsque l'échantillon est réchauffé après une excursion à basse température jusqu'à $T_0 = 38 \text{ K}$, on voit que χ'' s'écarte de la courbe de référence de réchauffement à l'approche de T_m et trace un creux caractéristique à cette température avant de rejoindre à nouveau la référence. Ce creux montre que, malgré l'effet de rajeunissement, l'échantillon a gardé la mémoire du vieillissement effectué à $T_m = 42 \text{ K}$ pendant le refroidissement. Il s'agit là d'un effet de mémoire quasi-total tout à fait similaire à ceux que l'on peut observer dans les verres de spin. L'expérience réalisée avec $T_0 = 30 \text{ K}$ donne un résultat identique.

Le comportement observé après une excursion à plus basse température, jusqu'à $T_0 = 20 \text{ K}$, est très différent de celui décrit précédemment. En effet, lorsque l'échantillon est réchauffé, χ'' reste superposé avec la courbe de réchauffement de référence sur toute la gamme de température et aucun creux n'est visible à T_m . Il n'y a donc pas d'effet mémoire dans ce cas, celle-ci a été totalement effacée.

3.2.2 Cycle négatif de température

Dans une deuxième expérience, nous avons étudié ces effets de rajeunissement et de mémoire en examinant la dépendance temporelle de la susceptibilité alternative pendant un cycle négatif de température.

L'échantillon a été trempé (40 mK/s) depuis sa phase paramagnétique jusqu'à la température de travail $T_m = 42 \text{ K}$ et maintenu à cette température pendant un temps d'attente $t_1 = 17000 \text{ s}$. Il a ensuite subi un cycle négatif de température d'une durée $t_2 = t_1$ à une température $T_0 < T_m$, puis a été réchauffé à la température initiale T_m et gardé à cette température pendant un dernier temps d'attente $t_3 = t_1$ avant d'être ramené dans sa phase paramagnétique. Là encore, trois expériences, correspondant à trois valeurs différentes de T_0 (38, 30 et 20 K), ont été effectuées. Les résultats sont présentés sur la figure 3.4 de droite.

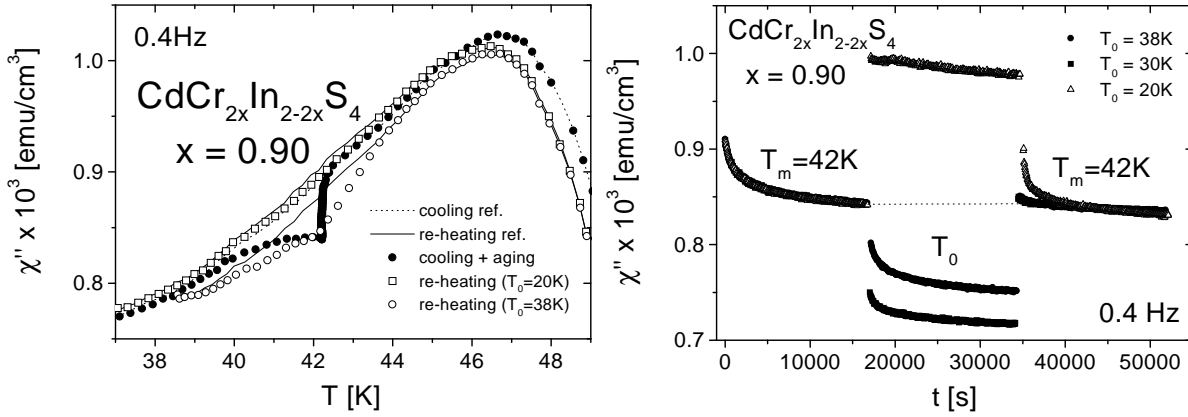


FIG. 3.4 – *A gauche : vieillissement, rajeunissement et mémoire sur $\chi''(T)$ dans la phase ferromagnétique de l'échantillon $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ pour $x = 0.90$. L'échantillon a été refroidi lentement (2 mK/s) jusqu'à T_0 (38 et 20 K) avec une étape de vieillissement de 8 h à 42 K (cercles pleins), puis il a été réchauffé à une vitesse légèrement supérieure (4 mK/s) (symboles vides). Les lignes en traits pointillés et plein sont des courbes de référence respectivement de refroidissement et de réchauffement. ; à droite : vieillissement, rajeunissement et mémoire sur $\chi''(t)$ dans la phase ferromagnétique de l'échantillon $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ pour $x = 0.90$. L'échantillon a été trempé à $T_m = 42 \text{ K}$ et vieilli à cette température pendant un temps $t_1 = 17000 \text{ s}$. Il a ensuite subi un cycle négatif de température de durée $t_2 = t_1$ à T_0 avant d'être réchauffé à T_m et vieilli à nouveau pendant un temps $t_3 = t_2 = t_1$.*

Juste après la trempe, on observe une relaxation lente de χ'' en fonction du temps qui reflète le vieillissement de l'échantillon. La variation négative de température, correspondant au passage de T_m à T_0 , produit une relance du vieillissement (rajeunissement) dans les cas $T_0 = 38$ et 30 K , mais pas dans le cas $T_0 = 20 \text{ K}$. Lorsque l'échantillon est réchauffé à T_m après avoir vieilli à T_0 , on observe là encore deux types de comportement. Dans les cas $T_0 = 38 \text{ K}$ et 30 K , la relaxation de χ'' après le cycle est l'exacte continuation, à l'exception d'un court transitoire, de celle qui a eu lieu avant le cycle : c'est l'effet mémoire. Au contraire, dans le cas du cycle à $T_0 = 20 \text{ K}$, on observe une forte relance du vieillissement au retour à T_m en accord avec l'absence de mémoire observée

dans l'expérience précédente de la figure 3.4 gauche dans le cas d'une excursion à basse température jusqu'à $T_0 = 20\text{ K}$.

Au vu des expériences précédentes sur les échantillons $x = 0.95$ et $x = 0.90$, il apparaît que l'effet de rajeunissement est aussi une caractéristique des ferromagnétiques désordonnés. L'augmentation du désordre par contre favorise la mémoire. Alors que pour un faible désordre, la mémoire d'un vieillissement est facilement effacée par une courte excursion à basse température, elle subsiste dans le cas d'un plus fort désordre. On peut tout de même l'effacer si on s'approche du voisinage de la transition verre de spin ré-entrante.

3.2.3 Double mémoire

Nous avons essayé d'imprimer et de retrouver la mémoire de deux vieillissements effectués pendant un refroidissement dans cet échantillon $x = 0.90$. L'échantillon a été refroidi lentement (2 mK/s) depuis sa phase paramagnétique jusqu'à 42 K et vieilli à cette température pendant un temps $t_w = 24500\text{ s}$. Le refroidissement a ensuite été repris jusqu'à 38 K où il a été vieilli à nouveau pendant le même temps $t_w = 24500\text{ s}$. Finalement, le refroidissement a été repris jusqu'à 30 K puis l'échantillon a été réchauffé (4 mK/s) jusque dans sa phase paramagnétique. Les résultats sont comparés à des courbes de référence obtenues en refroidissant l'échantillon jusqu'à 30 K à la même vitesse et sans étape de vieillissement puis en le réchauffant.

Les résultats sont présentés sur la figure 3.5. Le vieillissement à 42 K et 38 K est clairement visible sur la relaxation vers le bas de χ'' à ces températures. Un effet de rajeunissement est également observé dans chaque cas lorsque le refroidissement est repris après avoir vieilli l'échantillon de façon isotherme. Cet effet est toutefois un peu moins net après le vieillissement à 38 K puisque, dans ce cas, χ'' ne rejoint pas exactement la référence. Si l'on regarde maintenant les courbes obtenues au réchauffement, on voit clairement deux creux se distinguer aux températures auxquelles l'échantillon a été vieilli pendant le refroidissement. Ces creux montrent que le système, malgré son rajeunissement, a gardé la mémoire des vieillissements à 42 K et 38 K .

Remarquons enfin que si l'on regarde attentivement le creux à 42 K et qu'on le compare à celui de la figure 3.4, on voit que l'amplitude est ici plus faible et qu'une partie de la mémoire a été effacée, probablement par l'influence du vieillissement effectué à plus basse température. Ces phénomènes d'interférence entre les mémoires de deux vieillissements effectués à des températures voisines ont déjà été caractérisés dans les verres de spin [112].

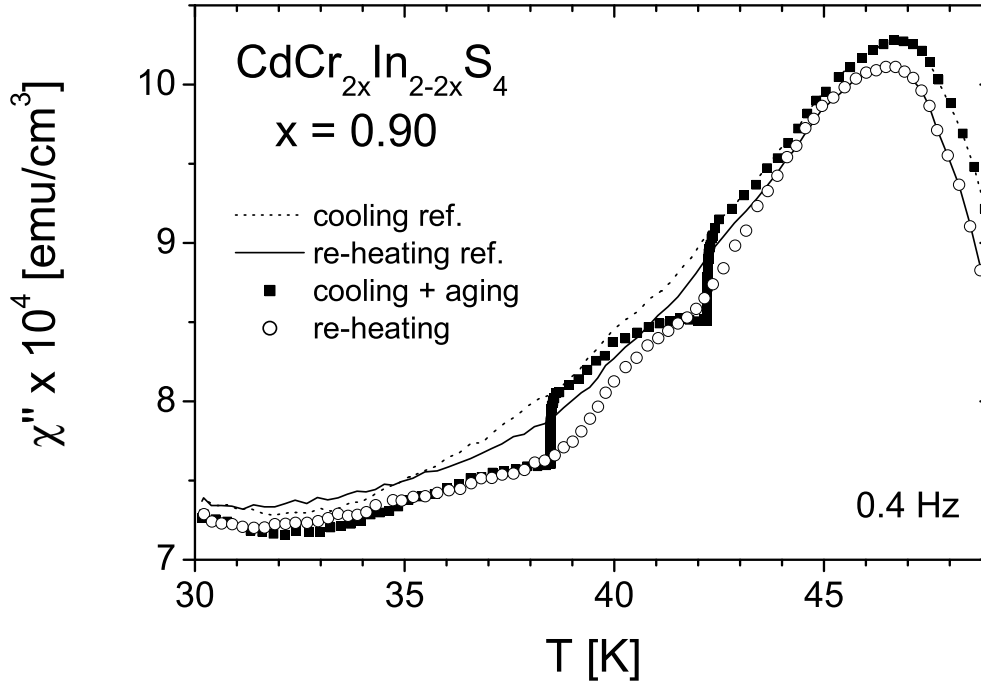


FIG. 3.5 – Expérience de double mémoire sur l'échantillon $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ pour $x = 0.90$ vue sur χ'' à 0.4 Hz. L'échantillon a été refroidi lentement (2 mK/s) jusque $T_0 = 30$ K avec deux arrêts intermédiaires de $t_w = 24500$ s à 42 et 38 K (symboles pleins), puis il a été réchauffé (4 mK/s) jusque dans sa phase paramagnétique (symboles ouverts). Les lignes en trait pointillé et plein sont des courbes de référence de refroidissement et de réchauffement obtenues en effectuant la même expérience sans arrêt intermédiaire.

3.2.4 Un mécanisme d'effacement de la mémoire

Nous avons vu, dans les expériences précédentes, qu'il est possible dans la phase ferromagnétique de l'échantillon $x = 0.90$, comme dans les verres de spin, d'imprimer et de retrouver la mémoire d'un (ou plusieurs) vieillissement(s) effectué(s) à température constante pendant un refroidissement. L'effet de mémoire semble ainsi plus robuste dans cet échantillon que dans celui moins dilué $x = 0.95$, puisqu'il est bien plus marqué et n'est pas effacé par une excursion à plus basse température ($T_0 = 38\text{ K}$ et $T_0 = 30\text{ K}$ et double mémoire). Toutefois, nous avons vu aussi que cet effet mémoire peut quand même être effacé si l'excursion se prolonge à suffisamment basse température, par exemple jusqu'à $T_0 = 20\text{ K}$. Il est alors naturel de se demander quelle est l'origine de cet effacement.

En effectuant ces expériences de mémoire sur l'échantillon $x = 0.90$ nous avons remarqué un comportement inhabituel de la susceptibilité alternative dans la région $[20\text{ K} - 35\text{ K}]$ qui pourrait bien être relié au mécanisme responsable de l'effacement de la mémoire observé à la fois dans les expériences de refroidissement continu et de cycles de température. En effet, alors que nous mesurons les courbes de références de χ'' de refroidissement jusque $T_0 = 20\text{ K}$ et réchauffement (figure 3.4 gauche), nous avons observé que la référence de refroidissement se trouvait systématiquement en dessous de celle de réchauffement dans cette région $[20\text{ K} - 35\text{ K}]$. On observe ainsi une hystérèse 'inverse' importante, dans cette région, illustrée sur la figure 3.6, comme si l'évolution du système au voisinage de la transition ré-entrante l'avait rendu plus dissipatif. Afin de voir si cet état correspondant à un niveau de χ'' plus élevé au réchauffement qu'au refroidissement est plus fortement hors d'équilibre, nous avons étudié les relaxations de χ'' dans ces deux situations.

Dans un premier temps, l'échantillon a été refroidi lentement (4 mK/s) depuis sa phase paramagnétique jusqu'à $T_0 = 20\text{ K}$ puis réchauffé, à la même vitesse, jusqu'à une température de travail de $T_m = 30\text{ K}$ à laquelle il a été maintenu pendant 6 h avant d'être réchauffé à nouveau jusque dans sa phase paramagnétique. Dans un second temps, l'échantillon a été refroidi lentement (1 mK/s) jusqu'à T_m et maintenu à cette température pendant 4 h avant d'être à nouveau refroidi jusqu'à $T_0 = 20\text{ K}$. Le résultat de ces deux expériences sur χ'' est présenté sur la figure 3.6. On observe très nettement, à chaque arrêt à 30 K , une relaxation de χ'' vers le bas. Mais le point important est que cette relaxation est beaucoup plus importante si elle est testée après avoir refroidi l'échantillon jusqu'à 20 K , c'est-à-dire après l'avoir laissé évoluer au voisinage de la température de transition vers la phase verre de spin ré-entrante.

Cette extra-dissipation qui apparaît lorsqu'on approche l'échantillon de sa température de transition vers la phase verre de spin ré-entrante indique que les spins qui s'étaient organisés au cours du refroidissement lent selon un ordre ferromagnétique (bien que limité à courte portée) doivent maintenant se réarranger. Ces réarrangements traduisent probablement l'établissement de corrélations du type verre de spin au détriment des corrélations ferromagnétiques développées au cours du refroidissement. Le vieillissement

effectué à plus haute température se trouve ainsi effacé.

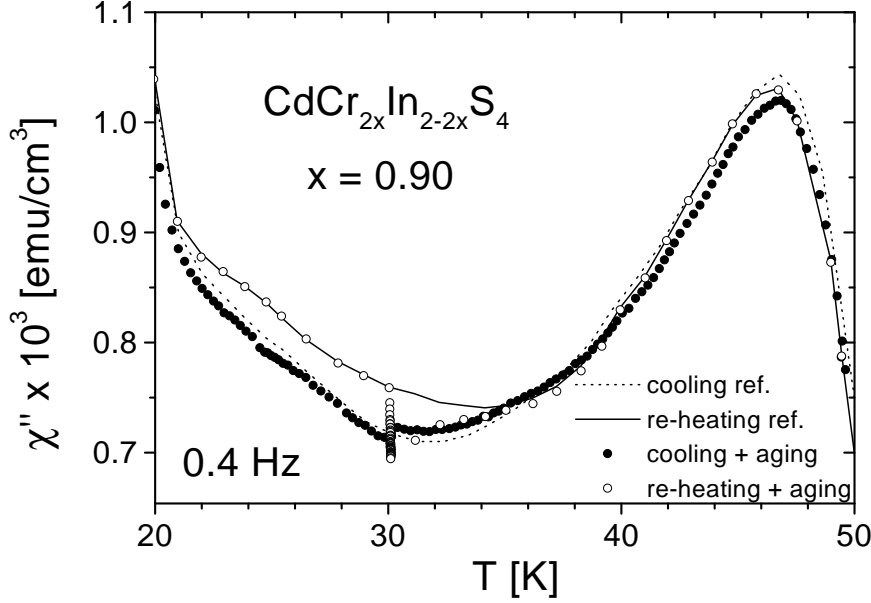


FIG. 3.6 – Anomalie observée sur le χ'' de l'échantillon $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ $x = 0.90$ près de la transition vers la phase verre de spin ré-entrante. Les courbes en traits pointillé et plein ont été mesurées respectivement en refroidissant lentement l'échantillon jusqu'à 20 K puis en le réchauffant (4 mK/s). Dans la région [20 K - 36 K], la courbe de refroidissement se situe en dessous de celle de réchauffement et montre ainsi que l'échantillon devient plus dissipatif après avoir évolué au voisinage de la température de transition vers la phase verre de spin ré-entrante. Les symboles montrent la relaxation de χ'' lorsque l'échantillon est laissé évoluer à 30 K après un refroidissement lent (1 mK/s) (cercles pleins) ou après un refroidissement jusqu'à 20 K puis un réchauffement jusqu'à 30 K (4 mK/s) (cercles ouverts). La relaxation est nettement plus importante dans le second cas.

3.3 Discussion

L'étude que nous avons menée sur cet échantillon fortement dilué $x = 0.90$ est complémentaire de celle effectuée sur l'échantillon moins dilué $x = 0.95$ (chapitre précédent). Elle renseigne en particulier sur l'effet d'une augmentation du désordre (induit par la dilution des Cr^{3+}) sur le comportement vieillissant de la phase ferromagnétique du $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$. Il ressort ainsi clairement que l'effet de mémoire est stabilisé par une augmentation du désordre, comme prévu dans le scénario de reconformations de parois discuté dans le chapitre précédent où cette mémoire du vieillissement est enregistrée dans

la conformation à grande échelle des parois, et effacée par la croissance des domaines ferromagnétiques. L'augmentation du désordre ralentit considérablement la dynamique de croissance des domaines et permet ainsi d'observer uniquement les reconformations des parois dans un désordre 'gelé'.

Un autre point intéressant mis en évidence dans cette étude est l'effacement de la mémoire d'un vieillissement effectué dans la phase ferromagnétique lorsqu'on laisse évoluer l'échantillon au voisinage de la température de transition vers la phase verre de spin ré-entrante et l'hystérèse inverse entre les courbes de refroidissement et de réchauffement. Il semble ainsi que les corrélations verres de spin qui s'établissent à basse température détruisent les corrélations ferromagnétiques et, par la même, la mémoire du vieillissement.

4. CONCLUSION

Le résultat des expériences que nous avons effectuées sur les phases ferromagnétiques désordonnées du $CdCr_{2x}In_{2-2x}S_4$ montre que le comportement vieillissant dans ces phases est assez similaire à celui observé dans les verres de spin. En particulier, à température constante, il semble obéir aux mêmes lois d'échelle. Pourtant, l'étude de l'effet des variations de température sur le vieillissement, qui se manifeste dans les verres de spin par des effets de rajeunissement et de mémoire, met en évidence des différences. Ainsi, alors que l'effet de rajeunissement est toujours observé, l'existence de l'effet de mémoire dépend fortement du désordre et dans le cas d'un faible désordre ($x = 0.95$ et $x = 1.00$) il est rapidement effacé par une évolution à basse température.

D'autres études similaires à celles que nous venons de présenter ont été réalisées sur des systèmes où le vieillissement peut s'expliquer *a priori* en termes de processus de croissance de domaine. Mentionnons tout d'abord un autre exemple de composé ferromagnétique, le $(Fe_{0.20}Ni_{0.80})_{75}P_{16}Al_3$ étudié par le groupe d'Uppsala [113] dans lequel des effets de rajeunissement ont été observés mais sans effet de mémoire. Plus récemment, le même groupe a étudié un autre exemple de système ferromagnétique *a priori* plus désordonné, le manganite $(Y,Ca)MnO_3$ [76] où des effets de rajeunissement et de mémoire ont pu être observés. Un autre exemple, cette fois-ci non magnétique, est le ferroélectrique $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ qui montre un vieillissement similaire à celui des verres de spin avec des effets de rajeunissement mais des effets de mémoire partiels comme dans le cas de l'échantillon $x = 0.95$ [86, 87].

L'ensemble de ces résultats semble pouvoir être bien interprété dans un scénario où le vieillissement est décrit comme une combinaison de processus de croissance de domaines (contribution 'cumulative' en température) et de reconformations de parois (contribution 'spécifique' de la température). Dans cette image, les effets de rajeunissement et mémoire sont attribués aux parois et la croissance des domaines, dont la cinétique est très sensible au désordre, semble être responsable de l'effacement de la mémoire. Ainsi, plus on se rapproche d'un ferromagnétique pur, plus il devient difficile d'observer la dynamique de reconformation des parois. Toutefois, même dans un ferromagnétique non dilué, on peut attendre un piégeage des parois du fait de l'existence d'anisotropie aléatoire du type Dzialoshinsky-Moriya [?]. Il serait alors intéressant de compléter l'étude des effets de rajeunissement et de mémoire en fonction du désordre que nous avons réalisée par une étude similaire dans des systèmes présentant plus ou moins d'anisotropie aléatoire.

Une question ouverte est alors l'extension de ce scénario au cas des verres de spin.

Si le verre de spin est dominé par une dynamique de parois, nous rencontrons bien sûr de nouveau une difficulté (rencontrée dans la partie traitant des verres de spin) pour définir précisément les notions de domaines et de parois dans un système où l'ordre est 'aléatoire'.

Cinquième partie

DYNAMIQUE LENTE DES SYSTÈMES FRUSTRÉS SANS DÉSORDRE

Il existe des systèmes magnétiques qui sont frustrés pour des raisons topologiques sans être désordonnés, nous en avons déjà un peu parlé dans la première partie introductive de cette thèse. L'étude de ces matériaux connaît actuellement un développement important, notamment en raison de la richesse des comportements observés. Parmi ces systèmes frustrés sans désordre, certains présentent une phase vitreuse avec des phénomènes de dynamique lente et de vieillissement, et il est important de comprendre dans quelle mesure cette phase vitreuse sans désordre est semblable à celle obtenue dans les composés désordonnés. Dans les trois chapitres qui suivent, nous présentons le résultat d'expériences réalisées sur des échantillons exemples de systèmes de spins en interaction antiferromagnétique sur des réseaux frustrants de type kagomé et pyrochlore.

1. UN EXEMPLE DE KAGOMÉ : $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$

Nous présentons dans ce chapitre une étude expérimentale des propriétés de dynamique lente et de vieillissement de la phase vitreuse qui apparaît dans un premier exemple de système frustré sans désordre, le $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$. Nous commençons par une description des caractéristiques magnétiques générales de ce composé puis nous nous intéressons au phénomène de vieillissement et à sa sensibilité aux variations de température et nous comparons le comportement de ce kagomé à celui des verres de spin.

1.1 L'échantillon

L'échantillon kagomé étudié est le $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ et appartient à la famille des jarosites de formule générale $AFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ où A^+ est un cation univalent tels que Na^+ , K^+ , Ag^+ , H_3O^+ , etc. Il a été synthétisé et caractérisé par A. Wills [114, 115, 116, 117] et se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre dont la taille typique des grains est de l'ordre de quelques microns. Dans ce composé, le magnétisme provient des ions Fe^{3+} ($S=5/2$) qui sont organisés sur un réseau *kagomé* de triangles se touchant par le sommet et ont entre eux des interactions d'échange antiferromagnétiques, dont l'ordre de grandeur peut être approximé par la température de Curie-Weiss obtenue à haute température, $\Theta_{CW} \simeq -1200$ K. Les mesures de caractérisation effectuées sur cet échantillon montrent qu'il est essentiellement non désordonné et que le taux de couverture du réseau kagomé par les Fe^{3+} est d'au moins 97 %. Les mesures de diffraction de neutrons sur le composé deutéré $(D_3O)Fe_3(OD)_6(SO_4)_2$ montrent de plus l'absence d'ordre à longue distance et l'existence de corrélations spin-spin 2d antiferromagnétiques qui saturent à basse température à une longueur de corrélation $\xi = 19 \pm 2 \text{ \AA}$ [115]. Par ailleurs, l'étude d'un composé dilué $(D_3O)Fe_{3-x}Al_x(OD)_6(SO_4)_2$ [116] a permis de montrer que la réduction du taux de couverture, à $\simeq 90$ % dans ce cas, induit un ordre antiferromagnétique à longue portée et est probablement à l'origine des états ordonnés à longue portée observés dans d'autres jarosites, dont le taux de couverture est plus faible pour des raisons de synthèse. Le système $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ apparaît donc comme un bon exemple pour étudier les propriétés magnétiques d'un système de spins Heisenberg en interaction antiferromagnétique sur un réseau kagomé sans désordre.

1.2 Evidence d'un état gelé à basse température

1.2.1 Aimantation

Le comportement de la susceptibilité magnétique du composé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ au-dessus de T_g est de type Curie-Weiss; mais, quantitativement, l'ajustement à une telle loi se révèle difficile, et ne permet qu'une estimation approximative. On obtient une constante de Curie correspondant à environ 30 – 60 % des ions Fe^{3+} (100 % serait à la limite extrême des barres d'erreur). Il est donc clair que ce n'est pas une petite fraction des ions Fe^{3+} qui produit le comportement magnétique observé.

L'existence d'un gel des moments magnétiques à basse température apparaît très nettement dans les mesures d'aimantation FC et ZFC représentées sur la figure 1.1. L'aimantation ZFC présente un pic à une température $T_g \sim 17.8 K$, mais des irréversibilités restent visibles jusqu'à $\sim 25 K$, indiquant que le gel des moments magnétiques commence déjà au-dessus de T_g . De plus, l'aimantation FC, au lieu de présenter un plateau en dessous de T_g comme dans les verres de spin, augmente lorsque la température diminue. Ces observations font penser à l'existence d'un gel progressif des moments magnétiques similaire à celui observé dans des systèmes superparamagnétiques. Nous avons estimé la proportion d'ions Fe^{3+} dont le paramagnétisme produirait une telle remontée de la susceptibilité FC. Cette proportion, obtenue en imposant que la susceptibilité FC soit plate en dessous de T_g , est de l'ordre de quelques pour cent du total. A titre d'illustration, nous présentons sur la figure 1.2 les aimantations FC et ZFC après soustraction de cette 'partie paramagnétique'. L'allure de ces courbes est vraiment très similaire à ce que l'on attendrait d'un verre de spin. En particulier, on retrouve, dans la phase gelée, une aimantation ZFC qui augmente à peu près linéairement lorsque la température augmente.

1.2.2 Susceptibilité alternative

L'étude de la dépendance en fréquence de la susceptibilité alternative permet une analyse quantitative de la nature du gel des moments magnétiques observé dans les mesures d'aimantation. En effet, dans le cas d'un *gel dynamique* (par exemple un superparamagnétique), on peut relier la température de gel $T_f(\omega)$ à une énergie typique de blocage U par

$$\omega = \omega_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T_f}\right) \quad (1.1)$$

où ω_0 est une fréquence d'essai généralement de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-10}$ s.

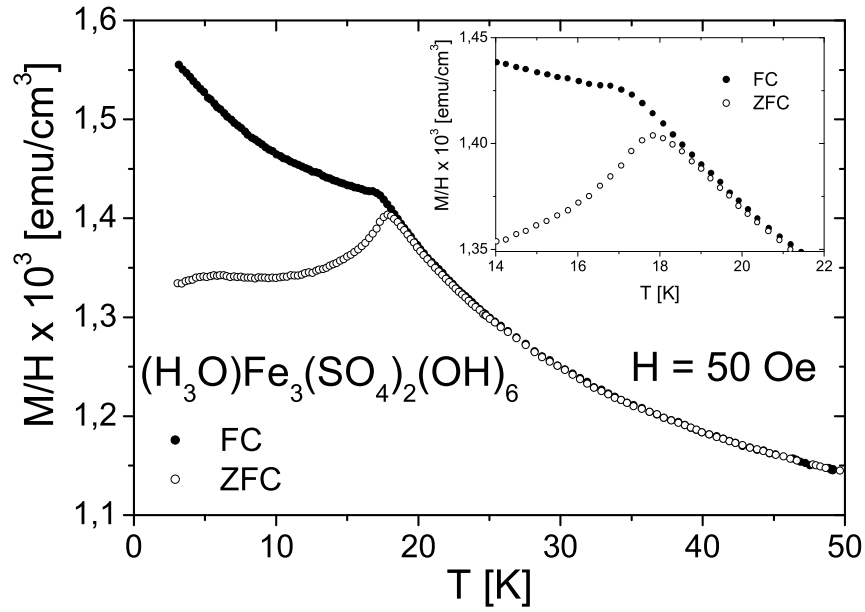


FIG. 1.1 – Aimantations FC et ZFC du composé $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ en fonction de la température, mesurées pour un champ magnétique de 50 Oe. Insert : agrandissement de la région du pic d'aimantation ZFC.

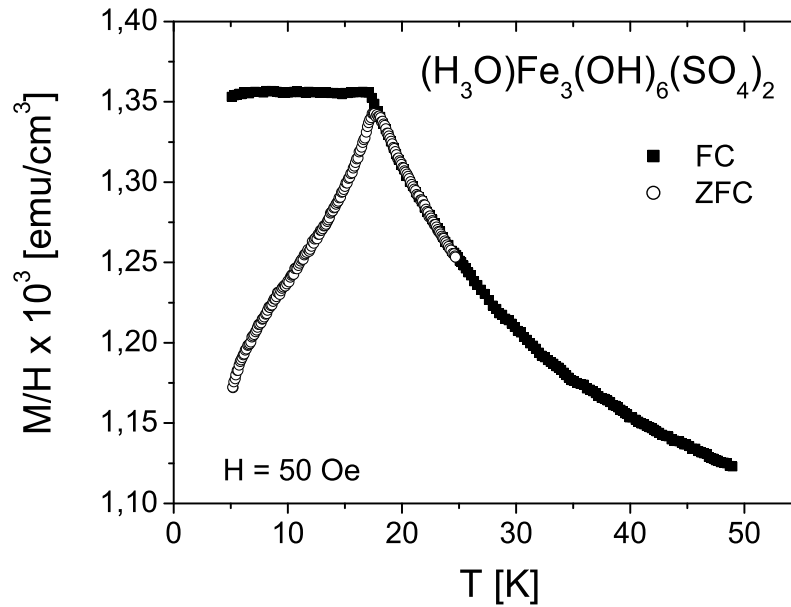


FIG. 1.2 – Aimantations FC et ZFC du composé $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ de la figure 1.1 après soustraction d'un ajustement à une loi du type Curie-Weiss de la partie FC augmentant lorsque la température diminue.

Au contraire, dans le cas d'un *gel critique*, par exemple à l'approche d'une transition de phase, on attend une divergence du temps de relaxation en loi de puissance que l'on peut écrire

$$\omega = \omega_0 \left(\frac{T_f(\omega) - T_f(0)}{T_f(0)} \right)^{z\nu} \quad (1.2)$$

où ω_0 est une fréquence d'essai généralement de l'ordre de $10^{-12} - 10^{-10}$ s, z un exposant dynamique et ν l'exposant critique décrivant la divergence de la longueur de corrélation à la température de transition.

De manière très générale, le gel critique se caractérise par une variation plus faible de la température de gel $T_f(\omega)$ avec la fréquence ω .

Afin de distinguer entre gel dynamique et gel critique, nous avons donc mesuré la susceptibilité alternative de l'échantillon $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ en fonction de la température pour huit fréquences différentes ω du champ ac dans la gamme 0.04 Hz à 80 Hz. La composante hors phase χ'' à ces fréquences étant trop faible dans cet échantillon pour permettre une étude précise, nous avons restreint notre analyse à la composante en phase χ' . Sur la figure 1.3 illustrant les résultats, on observe un pic de χ' à une température $T_f(\omega)$ qui dépend faiblement de la fréquence ω ($T_f(0.04 \text{ Hz}) = 18.0 \text{ K}$, $T_f(80 \text{ Hz}) = 18.5 \text{ K}$). L'analyse des positions avec l'équation 1.1 conduit à une valeur non physique de la fréquence d'essai de $\omega_0 \sim 10^{130} \text{ Hz}$ et exclut l'hypothèse d'un gel dynamique des moments magnétiques. Cette conclusion est renforcée si on inclut des données correspondant à des résultats de haute fréquence :

- mesures par spectroscopie de muons (μSR) [118] indiquant la température de gel pour une fréquence de $\simeq 10^6 \text{ Hz}$;
- mesures par spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe [119] donnant un point pour $\omega \simeq 10^8 \text{ Hz}$.

Nous avons ajusté l'ensemble des données à l'expression 1.2. Les résultats sont présentés sur la figure 1.3 (droite). L'ajustement conduit à $z\nu = 7.6$ qui est une valeur typique pour les verres de spin, $T_f(0) = 17.8 \text{ K}$ (en accord avec le pic de ZFC), et à la valeur raisonnable $\omega_0 = 3 \times 10^{12} \text{ Hz}$. Il semble donc que le gel des moments magnétiques observé corresponde pour l'essentiel à une transition de phase du type rencontré dans les verres de spin à $d = 3$, une petite fraction des moments restant éventuellement paramagnétique comme discuté plus haut. Soulignons enfin que cette température de transition est très inférieure à la température de Curie-Weiss $\Theta_{CW} = -1200 \pm 200 \text{ K}$ de cet échantillon et montre l'effet important de la frustration. L'existence d'une phase de type verre de spin à $T_c \neq 0$ dans un système bidimensionnel est bien sûr surprenante.

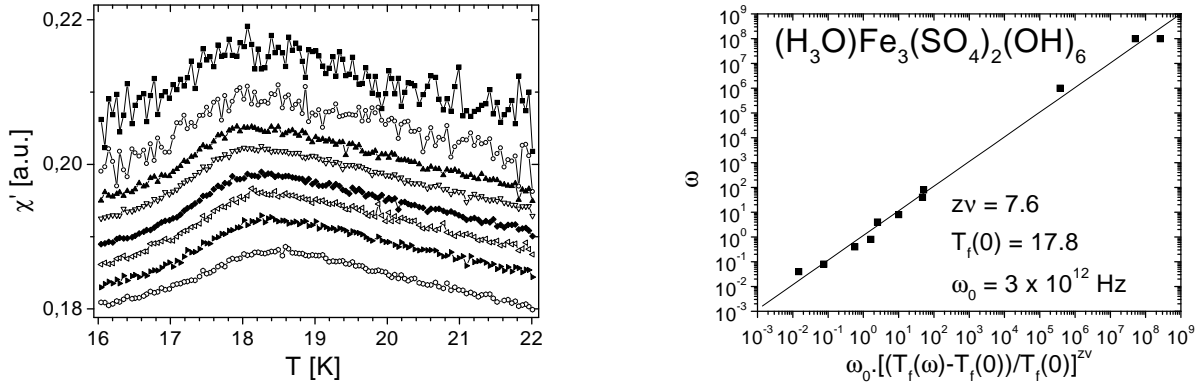


FIG. 1.3 – *A gauche : partie réelle de la susceptibilité alternative χ' du composé $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ en fonction de la température pour différentes fréquences ω du champ magnétique d'excitation dans la gamme 0.04 Hz – 80 Hz (fréquences croissantes de haut en bas, les courbes sont décalées arbitrairement) ; à droites : résultat de l'ajustement des températures $T_f(\omega)$ correspondant aux pics de χ' et aux résultats de spectroscopies μSR et Mössbauer à une loi de gel critique.*

1.3 Vieillissement isotherme

1.3.1 Relaxations d'aimantation

Les propriétés de dynamique lente de la phase vitreuse observée dans l'échantillon kagomé $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ont tout d'abord été étudiées à température constante par des mesures de relaxation d'aimantation thermo-rémanente. L'échantillon a été refroidi depuis $T > T_g$ jusqu'à une température de travail de $T = 12 \text{ K}$ en présence d'un faible champ magnétique de $H = 50 \text{ Oe}$, et il a été maintenu à température constante pendant un temps d'attente t_w . Le champ a ensuite été coupé et la relaxation de l'aimantation mesurée en fonction du temps t compté à partir de la coupure du champ. Plusieurs expériences correspondant à des valeurs différentes de t_w comprises entre 300 s et 30000 s ont été effectuées afin de tester l'existence de vieillissement. Les courbes de relaxation, obtenues pour ces différentes t_w , sont présentées ainsi que leur dérivées logarithmiques sur la figure 1.4. L'aimantation a été normalisée à sa valeur FC afin que l'amplitude totale de relaxation soit égale à 1.

Après coupure du champ, on observe une chute initiale importante du niveau d'aimantation, qui tombe à environ 9 % de la valeur FC, suivie d'une relaxation logarithmiquement lente au cours du temps. La relaxation dépend de t_w et montre ainsi l'existence de vieillissement. Plus le temps t_w passé dans la phase basse température est grand, plus la réponse de l'échantillon à la variation de champ est lente. L'observation des dérivées logarithmiques fait ressortir le point d'inflexion de ces courbes situé à $\log t \sim \log t_w$. Le comportement est tout à fait analogue à celui observé dans les verres de spin.

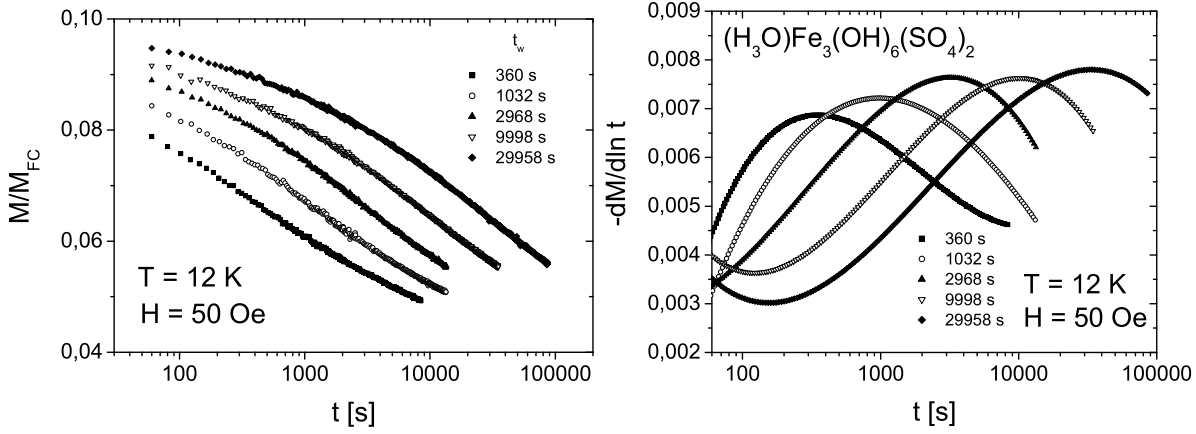


FIG. 1.4 – *A gauche : relaxations d'aimantation thermo-rémanente mesurées sur le kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ à $T = 12\text{ K}$ pour différents temps d'attente t_w ; à droite : dérivées logarithmiques des courbes de relaxation après ajustement polynomial de degré 4 (la remontée à temps courts n'est pas significative).*

1.3.2 Loi d'échelle

Afin de pousser la comparaison un peu plus loin, nous avons essayé de voir si le vieillissement isotherme de l'aimantation thermo-rémanente, observé dans cet échantillon kagomé, obéissait aux mêmes lois d'échelles que celui des verres de spin. Pour cela, nous avons appliqué la procédure de scaling utilisée dans les verres de spin et qui consiste à tracer les différentes courbes de relaxation, après leur avoir soustrait une partie stationnaire du type $A(t/\tau_0)^\alpha$, en fonction d'une variable de temps réduite λ/t_w^μ où μ est un exposant habituellement de l'ordre de 0.9 pour de faibles variations de champ (voir chapitre III.2).

Le résultat de ce scaling est présenté sur la figure 1.5. Ici, la soustraction d'une partie stationnaire n'a pas été nécessaire à la superposition des différentes courbes, et nous ne pouvons pas la déterminer à partir des données existantes. Sur cette figure, les différentes courbes se superposent sur une courbe maîtresse unique. Le scaling est assez bon et montre que le vieillissement isotherme de cet échantillon kagomé obéit bien à la même loi d'échelle que celui des verres de spin. Ainsi, du point de vue du comportement vieillissant à température constante de l'aimantation thermo-rémanente, cet échantillon kagomé est très semblable à un verre de spin.

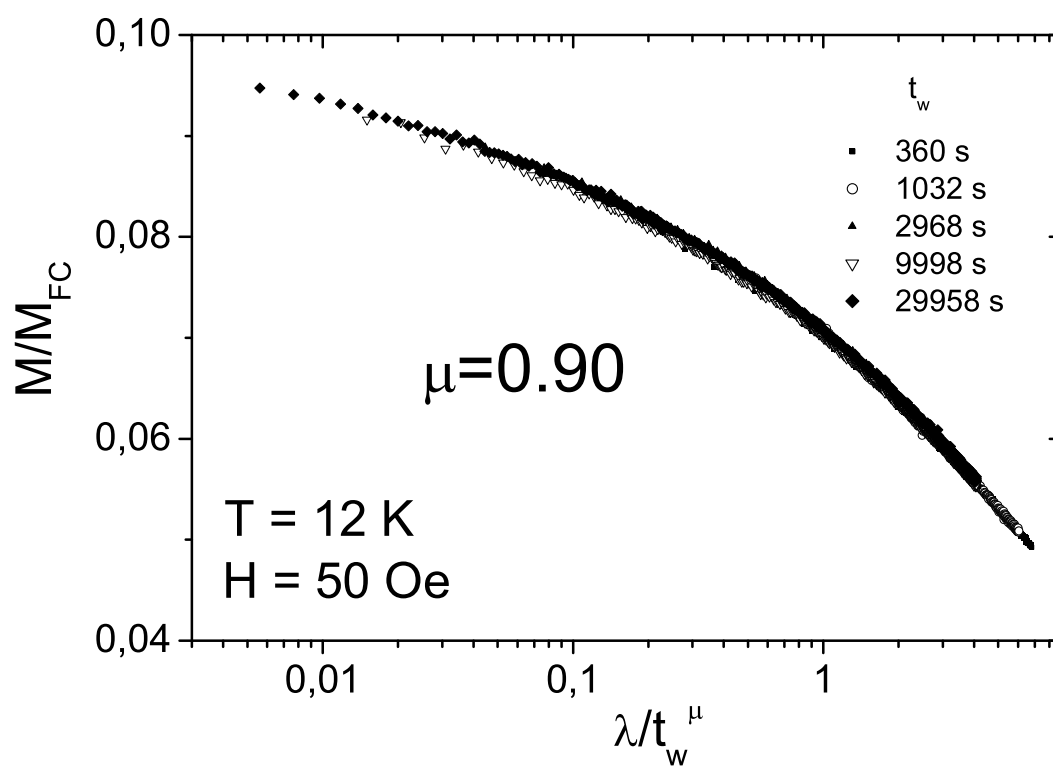


FIG. 1.5 – *Scaling des courbes de relaxation d'aimantation thermo-rémanente du $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ de la figure 1.4.*

1.3.3 Dépendance en température

Nous nous sommes intéressés, par ailleurs, à la dépendance en température de la forme de la relaxation d'aimantation. La figure 1.6 montre des relaxations d'aimantation thermo-rémanente mesurées pour un temps d'attente $t_w = 1000$ s fixé à différentes températures $T < T_g$. Le niveau d'aimantation obtenu juste après la coupure du champ magnétique (rapporté à l'aimantation FC) est d'autant plus grand que la température est basse mais reste faible par rapport aux valeurs généralement rencontrées dans les verres de spin. D'autre part, une étude plus détaillée montre que la forme de la relaxation, dans la fenêtre de temps d'observation expérimentale, dépend assez faiblement de la température : pour des températures comprises entre 9 K et 15 K, il est possible comme le montre la figure 1.6 (droite) de superposer les relaxations mesurées en les décalant arbitrairement verticalement.

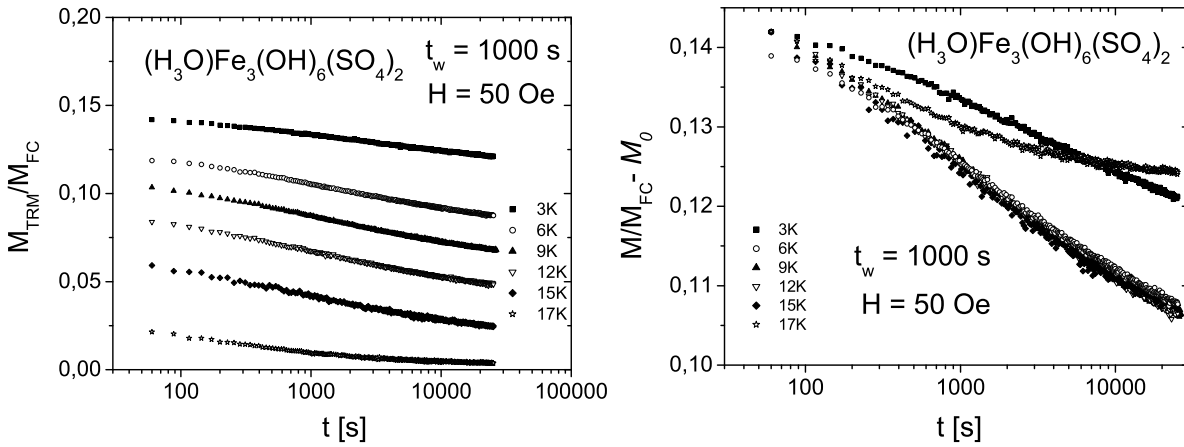


FIG. 1.6 – *A gauche : relaxations d'aimantation thermo-rémanente mesurées sur le kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ à différentes températures pour un temps d'attente $t_w = 1000$ s fixé ; à droite : courbes de relaxation de la figure de gauche translatées verticalement d'une constante arbitraire dépendant de la température de façon à essayer de les superposer.*

1.4 Effet des variations de température

Dans les verres de spin, on observe, lorsqu'on effectue des variations de température au cours d'un vieillissement isotherme, des effets surprenants de rajeunissement et de mémoire. Ces effets fournissent des informations supplémentaires sur le vieillissement et peuvent être interprétés par exemple en termes d'une organisation hiérarchique en fonction de la température des états métastables que le verre de spin explore au

cours de son vieillissement. Afin de comparer le vieillissement de l'échantillon kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ à celui des verres de spin et de tester l'existence de tels effets, nous avons étudié l'effet des variations de température sur le vieillissement isotherme de cet échantillon au moyen d'expériences de cycles positifs et négatifs de température pendant le temps d'attente d'expériences de relaxation d'aimantation thermo-rémanente (il n'a pas été possible de faire cette étude sur la relaxation de la susceptibilité alternative en raison de la faiblesse du signal dans cet échantillon).

1.4.1 Cycles positifs de température

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié l'effet d'un cycle positif de température sur le vieillissement de l'échantillon $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$. L'échantillon a été trempé en présence d'un champ $H = 50$ *Oe* depuis $T > T_g$ jusqu'à $T = 12$ *K* $= 0.7 T_g$ et maintenu à température constante pendant un temps d'attente $t_{w1} = 9700$ *s*. Il a ensuite été réchauffé pendant un temps $t_{w2} = 100$ *s* à $T + \Delta T$ puis ramené à T pendant un temps $t_{w3} = 300$ *s* au bout duquel le champ magnétique a été coupé et la relaxation de l'aimantation mesurée en fonction du temps t écoulé depuis la coupure du champ. Plusieurs expériences correspondant à différentes valeurs de ΔT ont été effectuées. Les relaxations obtenues sont comparées à deux relaxations de référence obtenues sans cycle de température pour des temps d'attentes $t_w = t_{w3} = 300$ *s* et $t_w = t_{w1} + t_{w3} = 10000$ *s*.

La figure 1.7 montre les courbes de relaxation obtenues (figure de gauche) pour ces différents ΔT (et les références) ainsi que leurs dérivées logarithmiques (figure de droite). Qualitativement, le comportement observé est similaire à celui des verres de spin, mais quantitativement il présente des différences importantes. Le cycle positif induit une déformation des courbes de relaxations (par rapport à des courbes de relaxation isothermes) qui apparaissent 'jeunes' à temps courts et 'vieilles' à temps longs. Dans les verres de spin, ce rajeunissement induit par un cycle positif de température est attribué à la variation négative de température $T + \Delta T \rightarrow T$ qui se produit nécessairement à la fin du cycle et a pour effet d'effacer une partie du vieillissement réalisé avant le cycle. Il s'agit là d'un effet de rajeunissement. Plus ΔT est grand, plus ce rajeunissement est efficace et plus les courbes de relaxation se rapprochent de la référence jeune $t_w = t_{w3} = 300$ *s*. Cependant, alors que dans les verres de spin, un $\Delta T \sim 1 - 2$ *K* suffit pour complètement effacer le vieillissement effectué avant le cycle pendant t_{w1} , ici il est nécessaire de réchauffer l'échantillon jusqu'au-dessus de sa température de gel pour obtenir le même résultat (pour $\Delta T = 6$ *K*, $T + \Delta T > T_g$ mais la courbe de relaxation ne se superpose pas à la référence).

L'observation des dérivées logarithmiques de ces relaxations (figure de droite), obtenues après différents cycles positifs de température, est instructive. Elle permet, par rapport à l'observation des courbes de relaxation brutes, de se focaliser sur la forme de la relaxation, plus directement reliée au spectre des temps de relaxation du système. Elle fait de plus ressortir le point d'inflexion de ces relaxations qui, dans cette représentation,

apparaît comme un maximum. Lorsque ΔT augmente, on observe ainsi que ce maximum se déplace tout d'abord vers les temps longs puis vers les temps courts. Si on attribue un âge à ces courbes de relaxation, en prenant par exemple la position de ce point d'inflexion, on voit apparaître deux régimes : un régime d'accumulation du vieillissement, pour ΔT petit, suivi d'un régime d'interférence où le vieillissement effectué pendant le cycle à $T + \Delta T$ détruit une partie de celui qui a eu lieu avant. Toutefois, la définition de l'âge par la seule position du point d'inflexion est un peu restrictive puisqu'on voit que les courbes se déforment. Comme nous allons le voir, elle est plus justifiée dans le cas des expériences de cycles négatifs de température où les courbes de relaxation gardent une forme de relaxations isothermes.

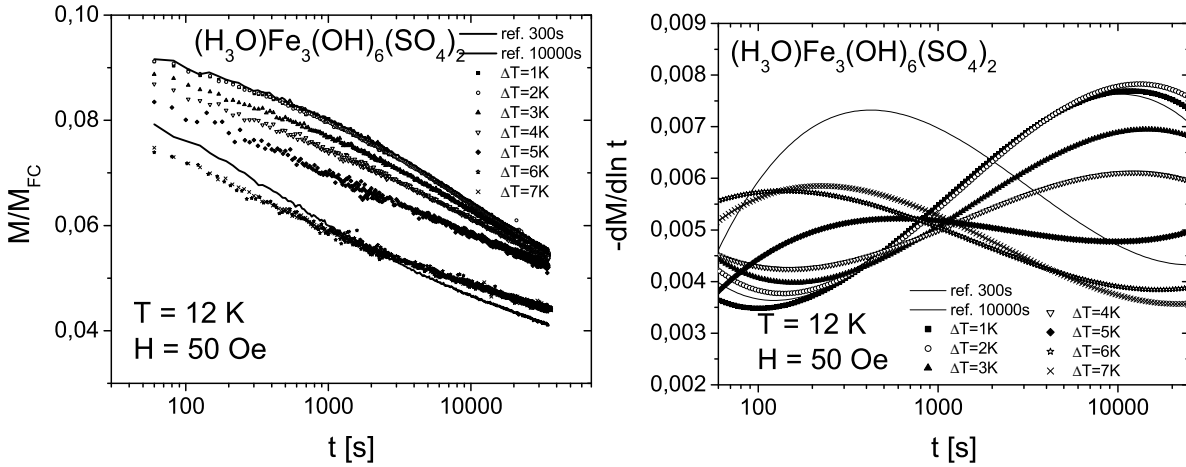


FIG. 1.7 – *A gauche : relaxations d'aimantation thermo-rémanente mesurées sur l'échantillon $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ dans des expériences de cycles positifs de température (symboles). Les lignes en trait plein sont des courbes de relaxation de référence obtenues sans cycle; à droite : dérivées logarithmiques des courbes de la figure de gauche.*

1.4.2 Cycles négatifs de température

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons cette fois-ci étudié l'effet d'un cycle négatif de température sur le vieillissement de l'échantillon $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$. Celui-ci a été trempé en présence d'un champ $H = 50$ Oe depuis $T > T_g$ jusqu'à $T = 12$ K $= 0.7 T_g$ et maintenu à température constante pendant un temps $t_{w1} = 150$ s. Il a ensuite été refroidi pendant un temps $t_{w2} = 9000$ s à $T - \Delta T$ puis ramené à T pendant un temps $t_{w3} = 150$ s au bout duquel le champ magnétique a été coupé et la relaxation de l'aimantation mesurée en fonction du temps t écoulé depuis la coupure du champ. Comme dans le cas des cycles positifs, plusieurs expériences correspondant

à différentes valeurs de ΔT ont été effectuées. Les relaxations obtenues sont de même comparées à deux relaxations de référence obtenues sans cycle de température pour des temps d'attentes $t_w = t_{w1} + t_{w3} = 300$ s et $t_w = t_{w1} + t_{w2} + t_{w3} = 9300$ s.

Les courbes de relaxation obtenues ainsi que leurs dérivées logarithmiques sont présentées sur la figure 1.8. Elles s'étagent régulièrement entre les deux courbes de référence. On remarque de plus, qu'elles ont une forme assez semblable à celles des courbes obtenues après un vieillissement isotherme et on peut donc leur attribuer un âge effectif t_w^{eff} en considérant la position de leur point d'inflexion (maximum sur la dérivée logarithmique) ou bien en utilisant la procédure de scaling permettant de superposer les relaxations isothermes sur une même courbe maîtresse. Les deux méthodes donnent sensiblement le même résultat. Qualitativement, nous observons que lorsque ΔT augmente, l'âge effectif t_w^{eff} diminue (l'influence du vieillissement à $T - \Delta T$ sur le vieillissement à T diminue), mais quantitativement des différences importantes apparaissent, comme nous l'expliquons maintenant.

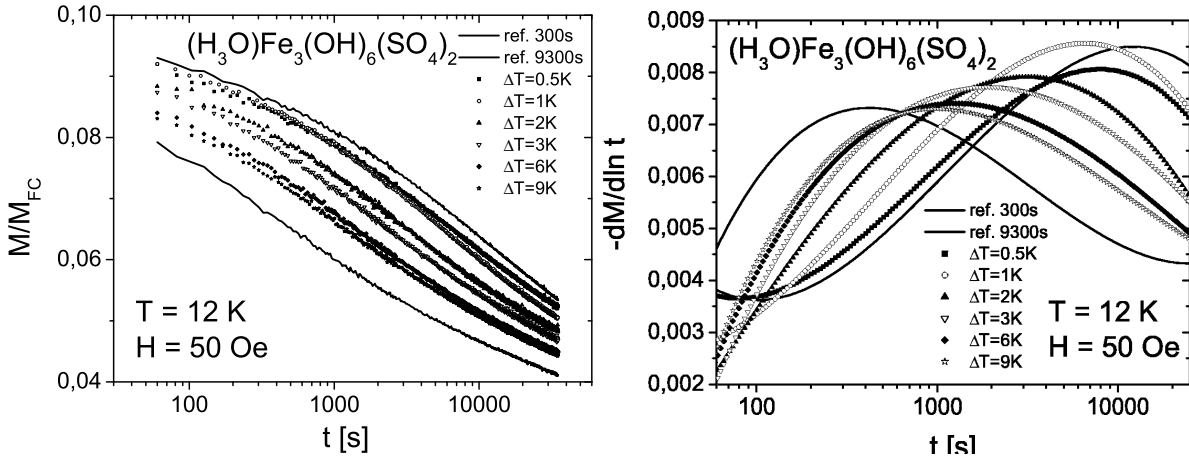


FIG. 1.8 – *A gauche : relaxations d'aimantation thermo-rémanente mesurées sur l'échantillon $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ dans des expériences de cycles négatifs de température (symboles). Les lignes en trait plein sont des courbes de relaxation de référence obtenues sans cycle; à droite : dérivées logarithmiques des courbes de la figure de gauche.*

Temps effectifs de vieillissement et hauteur des barrières d'énergie

On peut comparer cette diminution de la contribution du vieillissement effectué à $T - \Delta T$ sur celui à T , observée dans les expériences, avec celle attendue dans un scénario simple où le vieillissement peut être décrit comme un processus de franchissement thermiquement activé de barrières d'énergie libre de hauteur indépendante de

la température. Dans un tel scénario, la barrière que l'on peut franchir en attendant un temps t_{w2} à la température $T - \Delta T$ est franchie à une température T en un temps effectif t_{eff} qui s'écrit (voir chapitre 10):

$$\frac{t_{eff}}{\tau_0} = \left(\frac{t_{w2}}{\tau_0} \right)^{\frac{T-\Delta T}{T}} \quad (1.3)$$

où τ_0 est un temps microscopique d'essai pour l'activation thermique habituellement pris égal à 10^{-12} s.

La figure 1.9 montre une comparaison des temps effectifs de vieillissement extraits des expériences de cycles négatifs de température à ceux estimés au moyen de l'équation précédente. On observe que les temps effectifs issus des expériences sont considérablement plus longs que ceux estimés.

Dans les verres de spin, les expériences de cycles négatifs de température ont montré que la contribution effective d'un vieillissement à $T - \Delta T$ sur un vieillissement à T diminue extrêmement rapidement lorsque ΔT augmente, bien plus rapidement en fait que ce que l'on attendrait d'un simple ralentissement thermique sur des barrières d'énergie de hauteur constante. Cette diminution est équivalente à une croissance des hauteurs de barrière. On observe ici l'effet inverse.

1.5 Effet mémoire

L'effet des variations de température sur le vieillissement décrit dans les expériences précédentes de cycles de température montre un comportement qualitativement semblable mais quantitativement différent de celui observé dans les verres de spin. En particulier, le résultat des cycles négatifs de température indique clairement que le vieillissement s'accumule quantitativement plus d'une température à une autre dans cet échantillon que dans les verres de spin. De façon assez surprenante d'ailleurs, la contribution effective à T du vieillissement réalisé à $T - \Delta T$ est très supérieure à ce que l'on attendrait d'un simple ralentissement thermique.

Il est alors naturel de se demander s'il est possible, dans cet échantillon où le vieillissement semble dominé par des processus 'cumulatifs' en température, d'imprimer et de retrouver la mémoire d'un ou plusieurs vieillissements effectués à température constante pendant un refroidissement comme c'est le cas dans les verres de spin. C'est pour répondre à cette question que nous avons réalisé les expériences suivantes.

1.5.1 Mémoire simple

Refroidissement lent

Dans une première expérience, l'échantillon kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ a été refroidi lentement (1.5 mK/s) sous un champ magnétique nul depuis $T = 25 \text{ K} > T_g$

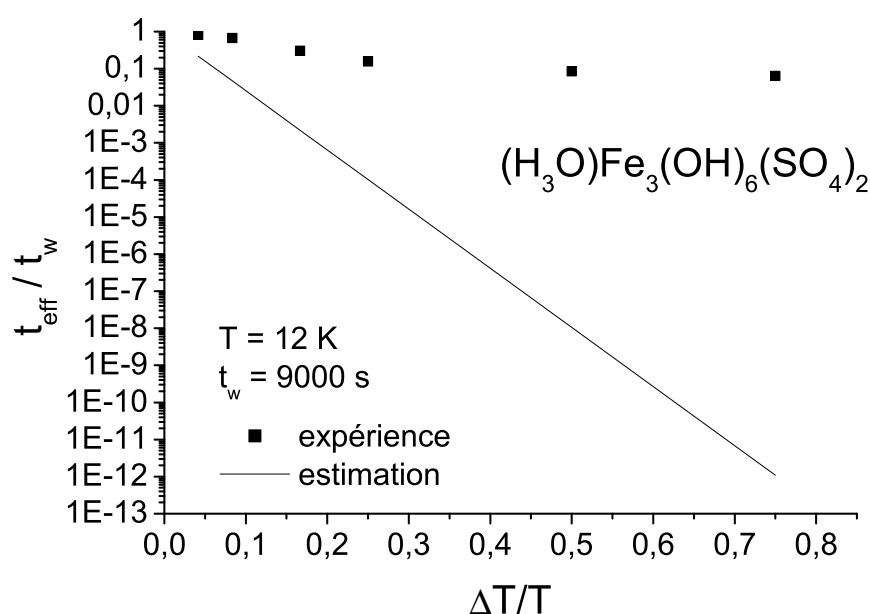


FIG. 1.9 – Comparaison des temps effectifs de vieillissement extraits des expériences de cycles négatifs de température sur l'échantillon $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ (carrés noirs) à ceux estimés pour un scénario d'activation thermique (ligne) (voir texte) en fonction de l'amplitude du cycle. Les temps effectifs t_{eff} ont été normalisés à la durée du cycle notée ici t_w et l'amplitude ΔT a été rapportée à la température de travail T .

jusqu'à une température T où il a été maintenu pendant un temps d'attente t_w . Le refroidissement a ensuite été repris, à la même vitesse, jusqu'à 5 K où un petit champ magnétique ($H = 50$ Oe) a été appliqué et l'aimantation (ZFC) de l'échantillon a été mesurée en réchauffant lentement (toujours à la même vitesse) l'échantillon jusqu'à 25 K. Plusieurs expériences correspondant à différents couples (T, t_w) ((15 K, 10000 s), (12 K, 10000 s) et (8 K, 30000 s)) ont été effectuées. Les résultats sont comparés à une courbe ZFC de référence obtenue en mesurant l'aimantation de l'échantillon en fonction de la température après un refroidissement sous champ nul à la même vitesse mais sans arrêt intermédiaire.

L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 1.10. La figure de gauche montre les résultats bruts tandis que sur la figure de droite a été tracée la différence entre l'aimantation $M(T)$ mesurée, dans ces expériences avec un palier de vieillissement pendant le refroidissement, et la référence $M_{ref}(T)$, obtenue sans palier. Sur les différences, on observe pour les expériences où l'échantillon a été vieilli à 8 K et 12 K, des creux piqués à ces températures qui semblent se superposer à une différence importante, étalée sur toute la gamme de température, et dont l'amplitude augmente lorsqu'on se rapproche de T_g . Dans l'expérience avec un vieillissement à 15 K pendant le refroidissement, c'est cette 'différence étalée' qui domine et on n'observe aucun pic marqué à 15 K.

Ces résultats montrent que l'échantillon kagomé a été capable de garder une certaine mémoire de son vieillissement pendant t_w à température constante T pendant le refroidissement. Cependant, cette mémoire 'spécifique' d'un vieillissement à une température donnée est bien plus étalée en température (les creux sont bien plus larges) que dans les verres de spin et on voit qu'il s'y ajoute une contribution 'cumulative' en température. L'origine de cette contribution est peut-être liée au fait que, dans ces expériences, le refroidissement est lent. Aussi, afin de s'affranchir d'une éventuelle accumulation du vieillissement pendant ce refroidissement lent, nous avons répété ces expériences en augmentant la vitesse de refroidissement (trempe).

[htbp]

Refroidissement rapide (trempe)

Nous avons donc repris les procédures utilisées précédemment, mais cette fois-ci en refroidissant rapidement (typiquement 80 mK/s) l'échantillon entre les paliers d'attente aux températures intermédiaires afin de minimiser l'effet d'accumulation du vieillissement. Trois températures de paliers intermédiaires ont été utilisées (8 K, 12 K et 15 K). Les résultats sont présentés sur la figure 1.11 (résultats bruts à gauche et différences à droite). Sur les différences, on observe nettement des creux de mémoire centrés sur les températures auxquelles l'échantillon a été vieilli pendant le refroidissement sous champ nul. En particulier, la structure caractéristique montrant une différence maximale très près de T_g a disparu. Cependant, l'examen de ces creux montre qu'ils sont très étalés en température : le vieillissement effectué à une température bien déterminée a comme

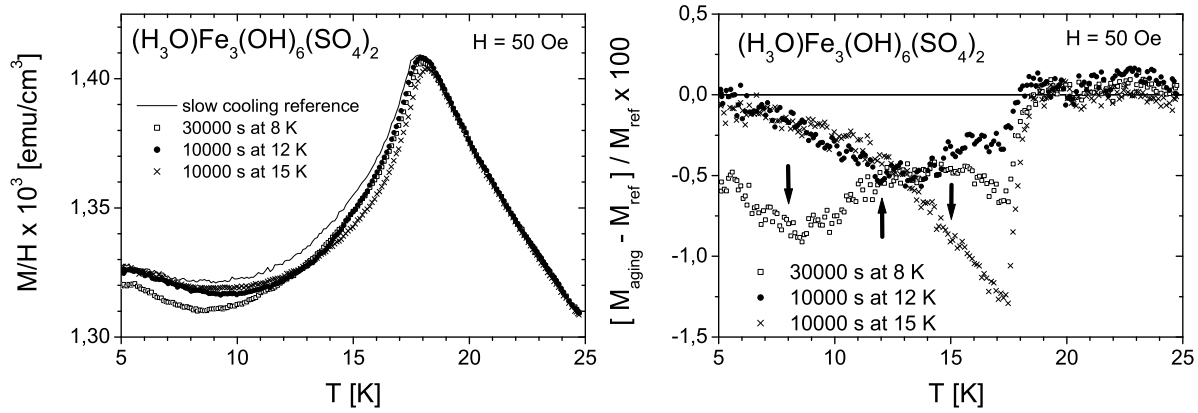


FIG. 1.10 – A gauche : expériences de mémoire sur l'aimantation ZFC (symboles). L'aimantation ZFC de l'échantillon a été mesurée après un refroidissement lent sous champ nul interrompu par un palier de vieillissement de durée t_w à une température $T < T_g$. Trois expériences correspondant à $(T, t_w) = (15 \text{ K}, 10000 \text{ s})$, $(12 \text{ K}, 10000 \text{ s})$ et $(8 \text{ K}, 30000 \text{ s})$ sont présentées. La ligne en trait plein est une courbe de référence obtenue sans palier pendant le refroidissement ; à droite : différences (en %) entre les courbes de la figure de gauche (symboles) et la courbe de référence, normalisée à la référence.

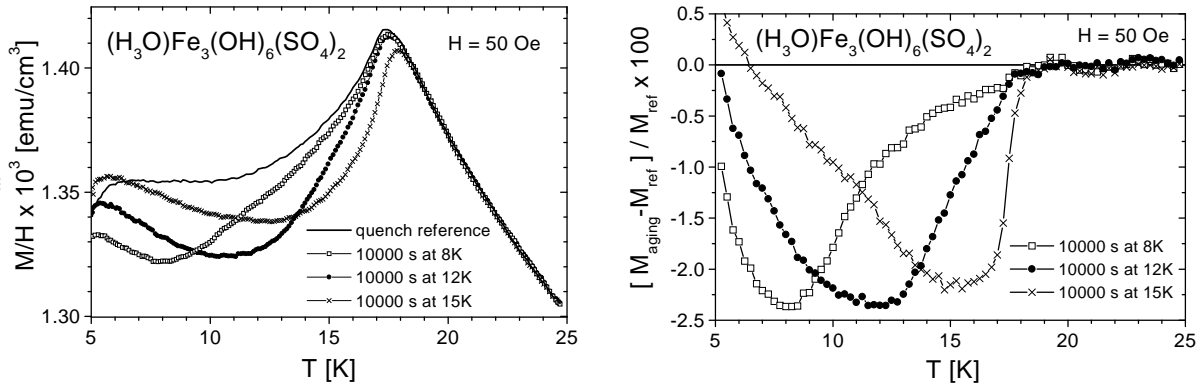


FIG. 1.11 – A gauche : résultats des expériences de mémoire sur l'aimantation ZFC (symboles). L'aimantation de l'échantillon a été mesurée après un refroidissement rapide sous champ nul interrompu par un palier de vieillissement de durée t_w à une température $T < T_g$. Trois expériences correspondant à $(T, t_w) = (15 \text{ K}, 10000 \text{ s})$, $(12 \text{ K}, 10000 \text{ s})$ et $(8 \text{ K}, 10000 \text{ s})$ sont présentées. La ligne en trait plein est une courbe de référence obtenue sans palier pendant le refroidissement ; à droite : différences (en %) entre les courbes de la figure de gauche (symboles) et la courbe de référence, normalisée à la référence.

‘diffusé’ sur toute la gamme de température en dessous de T_g .

Effet de la vitesse de refroidissement

Afin de mieux se rendre compte de l’effet de la vitesse de refroidissement sur l’aimantation ZFC de cet échantillon $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$, nous avons représenté sur la figure 1.12 les courbes de références (refroidissement lent et trempe) utilisées dans l’analyse des différences des expériences de mémoire précédentes. La figure de droite montre leur différence. L’effet de la vitesse de refroidissement est important. La courbe obtenue après un refroidissement lent est plus basse que celle obtenue après trempe et montre bien que le vieillissement s’est accumulé sur toute la gamme de température. Sur la différence, cela se traduit par un creux très large centré sur 10 K. On remarque de plus que l’amplitude de ce creux est à peu près égale à celle des creux de mémoire de la figure 1.11. Ceci explique pourquoi les creux de mémoire étaient difficiles à observer dans les expériences de mémoire avec refroidissement lent.

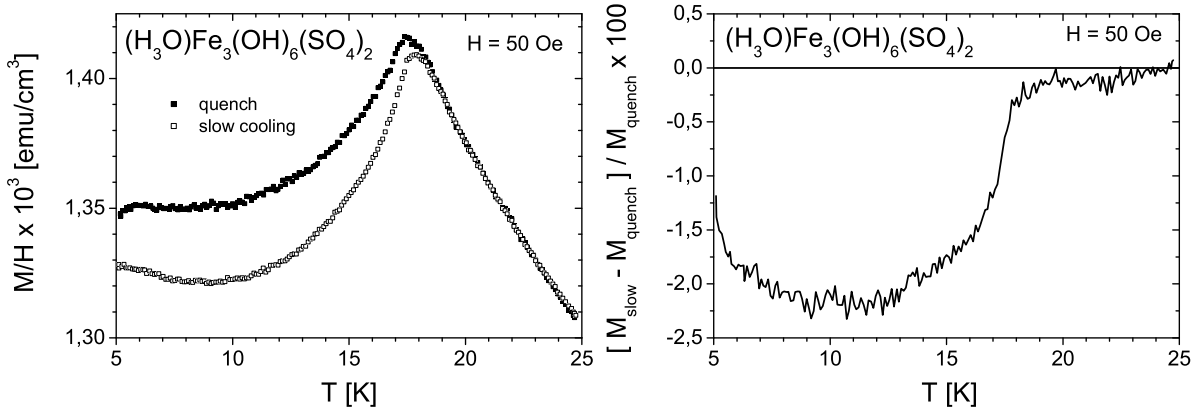


FIG. 1.12 – *A gauche : aimantation ZFC de l’échantillon $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ en fonction de la température, mesurée après un refroidissement rapide (carrés pleins) / lent (carrés ouverts); à droite : différence.*

1.5.2 Mémoire double

Nous présentons maintenant, pour terminer cette partie sur les effets de mémoire, le résultat d’une expérience dans laquelle nous avons essayé d’imprimer et de retrouver, sur l’aimantation ZFC, la mémoire de deux vieillissements effectués à température constante pendant le refroidissement sous champ nul (mémoire double). L’échantillon kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ a été refroidi lentement (1.5 mK/s) sous champ magnétique nul depuis $T = 25 \text{ K} > T_g$ jusqu’à 15 K et maintenu à cette température pendant un temps d’attente $t_w = 10000 \text{ s}$. Le refroidissement a ensuite été repris, à la même

vitesse, jusqu'à 8 K où l'échantillon a de nouveau été gardé à température constante pendant 30000 s. Le refroidissement a été finalement repris jusqu'à 5 K, un petit champ magnétique de 50 Oe a été appliqué et l'aimantation ZFC a été mesurée en réchauffant progressivement l'échantillon jusqu'à 25 K.

Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 1.13 (ligne en trait plein) sous forme de différence à une courbe ZFC de référence, obtenue après un refroidissement à la même vitesse sans palier de vieillissement. Les différences correspondant aux expériences de mémoires simples à 15 K et 8 K (figure 1.10) (croix et carrés ouverts) ainsi que leur somme (trait pointillé) ont aussi été ajoutées sur ce graphique. Sur la ligne en trait plein, il est difficile d'identifier deux creux de mémoire marqués à 15 K et 8 K. Par contre la forme de cette courbe de mémoire double se compare assez bien à celle de la somme des mémoires simples (pointillé).

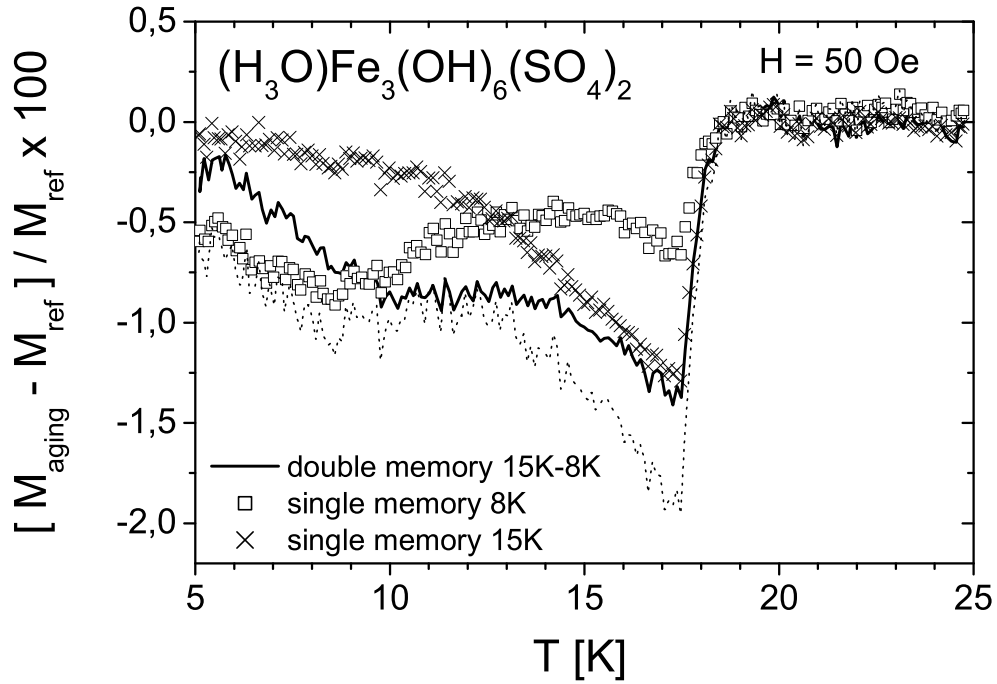


FIG. 1.13 – Résultat d'une expérience de double mémoire sur l'aimantation ZFC (ligne en trait plein) de l'échantillon $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$. Deux paliers de vieillissement (10000 s à 15 K et 30000 s à 8 K) ont été effectués pendant le refroidissement lent sous champ nul avant la mesure de l'aimantation ZFC en fonction de la température. Le résultat est présenté sous forme de différence à une courbe de référence obtenue après un refroidissement lent (à la même vitesse) sans palier. Les symboles montrent le résultat d'expériences de mémoire simple à 15 K et 8 K (figure 1.10) et la ligne en trait pointillé leur somme.

1.6 Discussion

L'ensemble des expériences que nous avons effectuées sur la phase vitreuse qui apparaît à basse température dans l'échantillon kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ montre que ce composé possède un comportement qualitativement semblable à celui des verres de spin mais quantitativement différent.

Un première différence est l'existence d'une aimantation FC qui augmente, au lieu de rester à peu près constante, lorsque la température diminue. Ce comportement, qui fait penser à l'existence de spins 'libres' paramagnétiques dans l'échantillon, pourrait être lié, par exemple, à la présence d'un peu de désordre. En effet, on sait, par ailleurs, que la couverture en Fe^{3+} du réseau kagomé dans cet échantillon est d'au moins 97 %. Les lacunes éventuellement présentes pourraient ainsi 'défrustrer' localement certains spins du réseau kagomé et les rendre paramagnétiques. On peut alors naturellement se demander si ce faible désordre ne serait pas à l'origine de la phase 'verre de spin' de ce composé puisqu'on sait que désordre et frustration sont les deux ingrédients nécessaires pour former un verre de spin.

L'étude détaillée de l'effet des variations de température sur le vieillissement, que nous avons menée dans cet échantillon kagomé, montre cependant que la phase 'verre de spin' qui apparaît à basse température est assez inhabituelle. En effet, bien que le comportement observé ressemble beaucoup à celui des verres de spin, la température semble avoir un effet quantitativement beaucoup plus faible. Le vieillissement de cet échantillon paraît, pour l'essentiel, s'additionner d'une température à l'autre comme le montrent les temps effectifs très longs, extraits des expériences de cycles négatifs de température, ou bien l'étalement important des creux de mémoire. Dans l'étude des verres de spin (troisième partie de ce manuscrit), nous avons déjà rencontré ce type d'étalement plus important des effets de mémoire dans un verre de spin de type Ising,. Cependant, dans cet échantillon kagomé, les spins sont très bien décrits par des spins Heisenberg. L'origine de cet étalement n'est encore pas très claire et reste pour une large part une question ouverte. On peut, par exemple, s'interroger sur le rôle du désordre dans ces effets.

Une autre différence est la nature bidimensionnelle de cet échantillon kagomé. Chaque microcristal de la poudre que nous avons utilisée constitue un empilement de plans kagomé de Fe^{3+} supposés très faiblement couplés entre eux. Le comportement critique observé à partir des mesures de susceptibilité alternative et spectroscopiques, qui semble indiquer une vraie transition de phase à température finie, est surprenant puisque dans les verres de spin bidimensionnels, on attend une transition à température nulle. Le gel alors observé à température non nulle est un gel dynamique. On peut alors se demander si le gel critique que nous observons dans cet échantillon est une indication d'un comportement tridimensionnel lié à un couplage entre plans. De même, il est aussi important de signaler que les mesures de chaleur spécifique [115] réalisées sur cet échantillon kagomé montrent un comportement à basse température en T^2 qui diffère là encore du

comportement en T observé dans les verres de spin.

Une autre possibilité est que la phase vitreuse observée dans $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$, bien que qualitativement similaire à une phase verre de spin, soit d'un genre nouveau. Dans [120], c'est cette idée qui a été mise en avant et il a été proposé d'appeler cette phase une phase 'verre de spin topologique', par référence à un modèle où l'existence d'une phase vitreuse est prédite pour des spins Heisenberg en interaction antiferromagnétique sur un réseau kagomé en présence d'un peu d'anisotropie [121, 122]. Dans ce modèle, la transition vitreuse est décrite en termes d'un mécanisme du type Kosterlitz-Thouless impliquant la liaison de défauts correspondant à des rotations simultanées d'ensembles de spins par rapport à l'état fondamental (excitation d'énergie nulle). Le lien avec les observations expérimentales n'est pas totalement clair et mériterait certainement d'être étudié un peu plus par exemple au moyen de simulations numériques. Dans le même esprit, il est à noter qu'une phase de type Kosterlitz-Thouless de spin XY à deux dimensions peut présenter les mêmes effets de vieillissement, de rajeunissement et de mémoire que les verres de spin [123]. Enfin, signalons qu'un exemple où le vieillissement est très peu sensible à la température a été trouvé dans un modèle de réseau de jonctions Josephson périodique dans [124] (la situation est en fait comparable au modèle de verre de spin désordonné p -spin sphérique) et pourrait constituer une bonne piste pour essayer d'expliquer les résultats sur l'échantillon kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$.

2. UN EXEMPLE DE PYROCHLORE : $Y_2Mo_2O_7$

Dans ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés de dynamique lente et de vieillissement, similaire à celle que nous avons réalisée sur l'échantillon kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$, sur un deuxième exemple de système frustré sans désordre, le pyrochlore $Y_2Mo_2O_7$.

2.1 L'échantillon

L'échantillon de $Y_2Mo_2O_7$ nous a été prêté par J. E. Greedan¹ et se présente sous forme de poudre constituée de microcristaux. Les propriétés magnétiques de ce matériau proviennent des ions Mo^{4+} organisés sur un réseau pyrochlore (tétraèdres se touchant par le sommet) figure 2.1 et ont entre eux des interactions antiferromagnétiques. Il s'agit donc de l'analogue $3d$ de l'échantillon kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ étudié dans le chapitre précédent. L'échantillon est supposé sans désordre. Les mesures de diffraction de neutrons ne montrent aucune trace d'ordre magnétique à longue distance à basse température. Cependant, le fait que des irréversibilités dans les mesures d'aimantation FC et ZFC apparaissent pour des températures inférieures à $\sim 20\text{ K}$ et que l'aimantation FC reste à peu près constante en dessous de cette température, fait penser à l'existence d'une transition verre de spin. Gingras *et al.* [125] ont d'ailleurs montré l'existence dans ce composé d'une divergence de la susceptibilité non linéaire caractéristique d'une transition vers une phase verre de spin. Nous avons voulu tester les propriétés de dynamique lente de cette phase verre de spin sans désordre afin de pouvoir les comparer d'une part à celles des verres de spin conventionnels (désordonnés), et d'autre part à celles de l'échantillon kagomé étudié dans le chapitre précédent.

2.2 Aimantation FC et ZFC

Pour caractériser l'échantillon de $Y_2Mo_2O_7$, nous avons tout d'abord mesuré son aimantation à basse température suivant les procédures standards FC et ZFC, pour un champ faible de 50 Oe . Le résultat de ces mesures est présenté sur la figure 2.2. On observe clairement une séparation des courbes FC et ZFC pour des températures

1. Brockhouse Institute for Materials Research and Department of Chemistry, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada.

inférieures à $T_g = 20.5\text{ K}$. L'aimantation ZFC présente un pic caractéristique à T_g tandis que l'aimantation FC garde une valeur à peu près constante en dessous de cette température. Le comportement observé dans cet échantillon est typique des verres de spin.

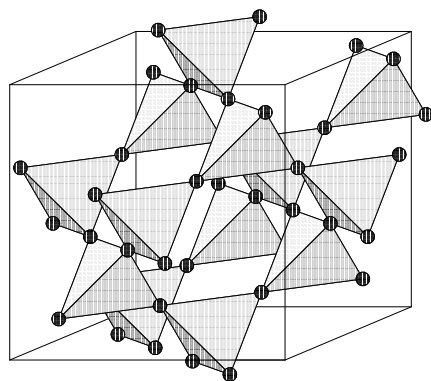


FIG. 2.1 – Réseau pyrochlore : un réseau de tétraèdres à sommets communs.

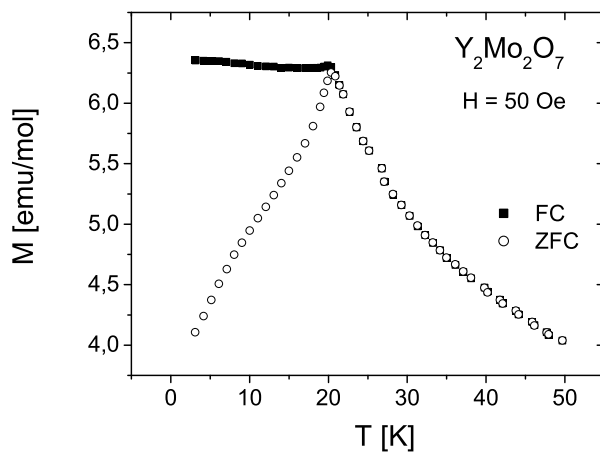


FIG. 2.2 – Aimantations FC et ZFC du composé $Y_2Mo_2O_7$ en fonction de la température, mesurées pour un champ de 50 Oe.

2.3 Vieillissement isotherme

2.3.1 Relaxation de l'aimantation

Comme nous l'avions fait avec l'échantillon kagomé, nous avons tout d'abord étudié la dynamique lente et l'existence de vieillissement dans cet échantillon à température constante au moyen de mesures de relaxation d'aimantation thermo-rémanente. Pour cela, l'échantillon a été refroidi depuis $T > T_g$ jusqu'à une température de travail de $T = 15\text{ K}$ en présence d'un faible champ magnétique de $H = 50\text{ Oe}$, et il a été maintenu à température constante pendant un temps d'attente t_w . Le champ a ensuite été coupé et la relaxation d'aimantation mesurée en fonction du temps d'observation t (compté à partir de la coupure du champ). Plusieurs expériences correspondant à différentes valeurs de t_w comprises entre 300 s et 30000 s ont été effectuées. Les courbes de relaxation sont présentées sur la figure 2.3 (gauche).

Après coupure du champ, on observe comme dans l'échantillon kagomé, une chute initiale importante du niveau d'aimantation, qui tombe à environ 17% de la valeur FC, suivie d'une relaxation logarithmiquement lente qui dépend de t_w et montre ainsi l'existence de vieillissement. Plus le temps t_w passé dans la phase basse température est grand, plus la réponse de l'échantillon à la variation de champ est lente. Ce comportement est tout à fait analogue à celui observé dans l'échantillon kagomé étudié précédemment et dans les verres de spin.

2.3.2 Loi d'échelle

Comme pour l'échantillon kagomé, nous avons tenté de savoir si le vieillissement isotherme de l'aimantation thermo-rémanente, observé dans cet échantillon pyrochlore, obéissait aux mêmes lois d'échelles que celui des verres de spin. Dans un premier temps, nous avons tracé les différentes courbes de relaxation en fonction de la variable t/t_w (figure 2.3 droite). Le résultat montre qu'il existe toujours un écart systématique entre les courbes. Dans un deuxième temps, nous avons appliqué la procédure de scaling utilisée dans les verres de spin. Les courbes de relaxation ont été tracées, après soustraction d'une partie stationnaire du type $A(t/\tau_0)^{-\alpha}$, en fonction de la variable d'échelle λ/t_w^μ .

Le résultat est présenté sur la figure 2.4. Les différentes courbes se superposent cette fois-ci sur une courbe maîtresse unique. La superposition est bien meilleure qu'en t/t_w . Le vieillissement isotherme de cet échantillon pyrochlore obéit donc à la même loi d'échelle que celui des verres de spin. Ainsi, comme dans le cas du kagomé, il n'est pas possible, à partir des propriétés de vieillissement à température constante, de différencier cet échantillon pyrochlore d'un verre de spin.

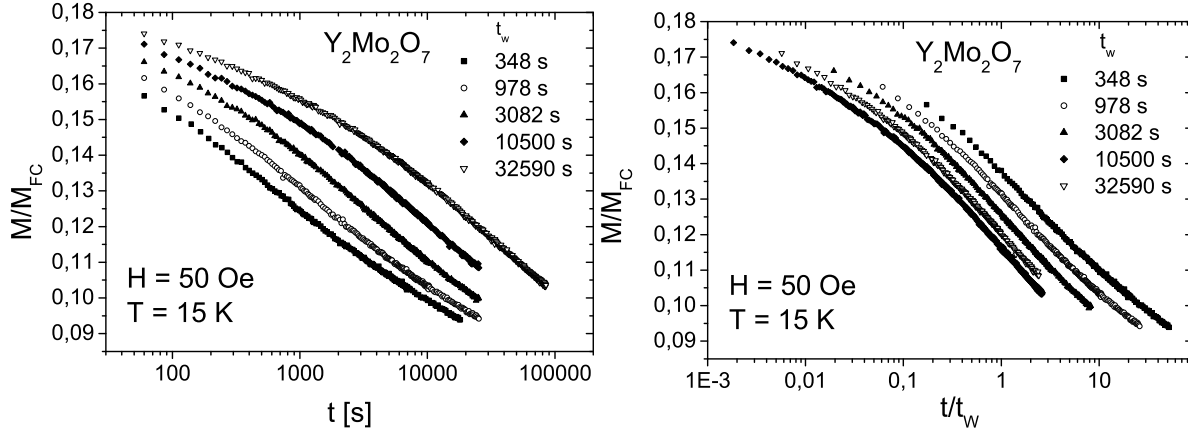


FIG. 2.3 – *A gauche : relaxations d'aimantation thermo-rémanente à $T = 15$ K pour différents temps d'attente t_w , mesurées sur le composé $Y_2Mo_2O_7$; à droite : mêmes courbes tracées en fonction de t/t_w .*

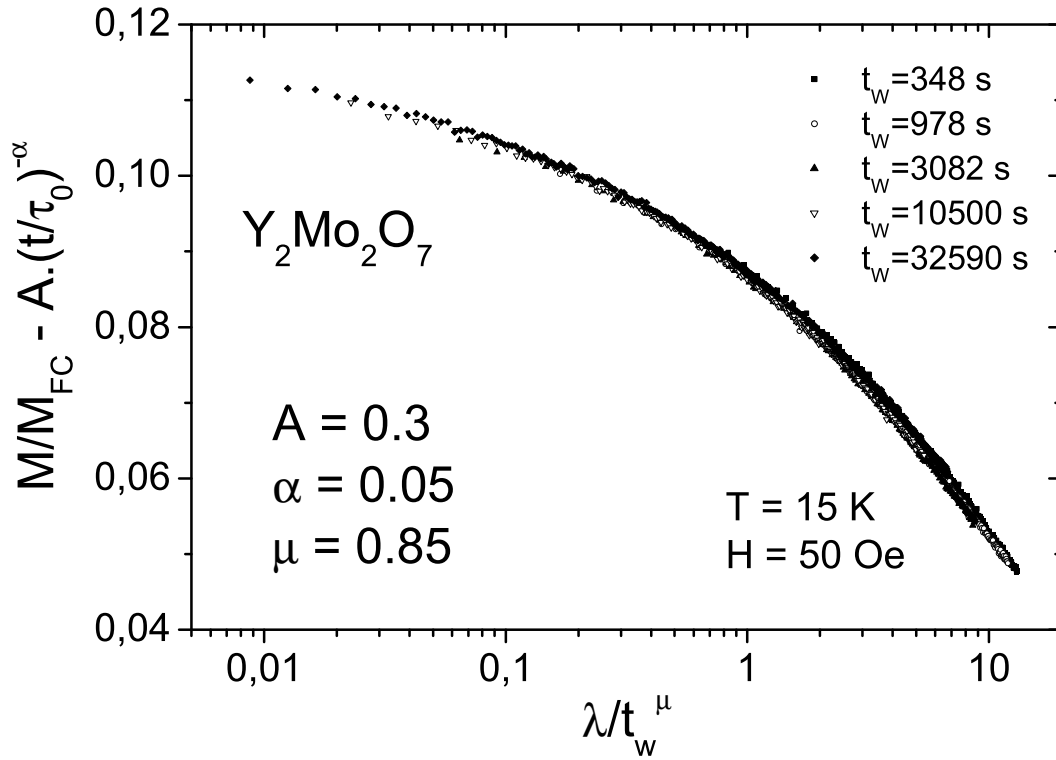


FIG. 2.4 – *Scaling des relaxations d'aimantation thermo-rémanente du $Y_2Mo_2O_7$ de la figure 2.3.*

2.4 Effet des variations de température

Afin d'approfondir la comparaison des propriétés de vieillissement du pyrochlore $Y_2Mo_2O_7$ et du kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ étudiés dans le chapitre précédent, nous avons testé l'effet des variations de température sur le vieillissement isotherme. Pour cela, nous avons réalisé des expériences de cycles positifs et négatifs de température.

2.4.1 Cycles positifs de température

Nous présentons tout d'abord le résultat d'une série d'expériences de cycles positifs de température réalisées sur l'échantillon $Y_2Mo_2O_7$. La procédure est identique à celle utilisée pour le kagomé. L'échantillon a été trempé en présence d'un champ $H = 50$ Oe depuis $T > T_g$ jusqu'à $T = 15$ K $= 0.7 T_g$ et maintenu à température constante pendant un temps d'attente $t_{w1} = 9000$ s. Il a ensuite été réchauffé pendant un temps $t_{w2} = 100$ s à $T + \Delta T$ puis ramené à T pendant un temps $t_{w3} = 1000$ s au bout duquel le champ magnétique a été coupé et la relaxation de l'aimantation mesurée en fonction du temps t écoulé depuis la coupure du champ. Là encore, plusieurs expériences correspondant à différentes valeurs de ΔT ont été effectuées. Les relaxations obtenues sont comparées à deux relaxations de référence obtenues sans cycle de température pour des temps d'attentes $t_w = t_{w3} = 1000$ s et $t_w = t_{w1} + t_{w3} = 10000$ s.

La figure 2.5 présente les courbes de relaxation obtenues (figure de gauche) pour ces différents ΔT ainsi que leurs dérivées logarithmiques (figure de droite). Comme dans le cas du kagomé, le comportement observé est qualitativement similaire à celui des verres de spin mais quantitativement différent. Le cycle positif induit une déformation des courbes de relaxation qui apparaissent 'jeunes' à temps courts et 'vieilles' à temps longs. Plus ΔT est grand, plus ce rajeunissement est efficace et plus les courbes de relaxation se rapprochent de la référence $t_w = t_{w3} = 1000$ s. Cependant, comme nous l'avons déjà observé dans l'échantillon kagomé, alors que dans les verres de spin, un cycle d'amplitude $\Delta T \sim 1 - 2$ K suffit pour complètement effacer le vieillissement effectué avant le cycle, ici il est nécessaire de réchauffer l'échantillon jusqu'au-dessus de sa température de gel pour obtenir le même résultat (pour $\Delta T = 6$ K, $T + \Delta T > T_g$ mais la courbe de relaxation ne se superpose pas bien à la référence).

Comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent, lors de l'analyse des expériences de cycles de température sur l'échantillon kagomé, nous discutons maintenant l'évolution des dérivées logarithmiques des courbes de relaxation avec ΔT (figure de droite). Là encore, qualitativement, le comportement est identique à celui que nous observions dans l'échantillon kagomé. Lorsque ΔT augmente, le maximum se déplace tout d'abord vers les temps longs puis vers les temps courts. Cependant, il est important de noter que, par rapport aux courbes de la figure 1.7, le déplacement se fait ici plus brutalement. En conclusion, bien que l'effet d'un cycle positif de température sur le vieillissement de l'échantillon pyrochlore soit plus faible qu'habituellement observé dans les verres de

spin, il semble tout de même plus important que dans l'échantillon kagomé.

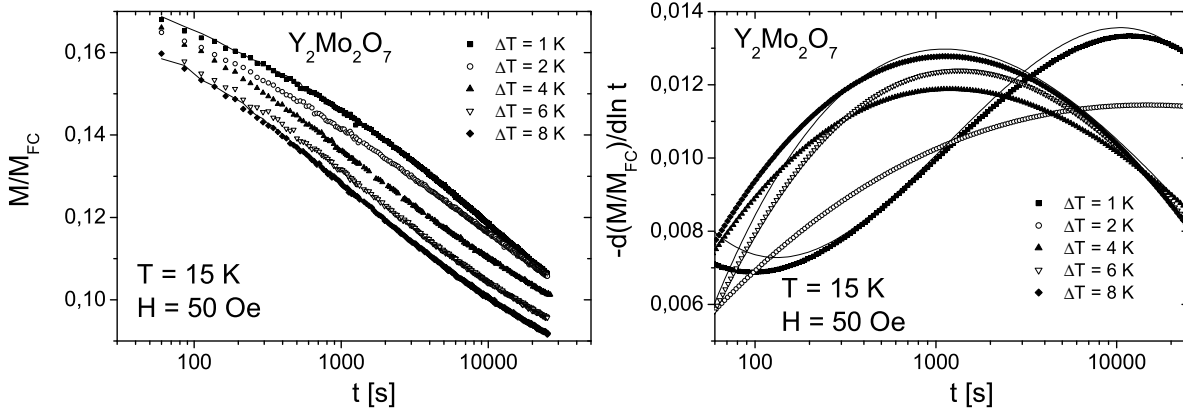


FIG. 2.5 – *A gauche : relaxations d'aimantation thermo-rémanente mesurées sur l'échantillon $Y_2Mo_2O_7$ dans des expériences de cycles positifs de température (symboles). Les lignes en trait plein sont des courbes de relaxation de référence obtenues sans cycle; à droite : dérivées logarithmiques des courbes de la figure de gauche.*

2.4.2 Cycles négatifs de température

Pour compléter la comparaison de l'effet des variations de température sur le vieillissement dans l'échantillon pyrochlore et dans l'échantillon kagomé, nous présentons maintenant le résultat d'expériences de cycles négatifs de température sur l'échantillon pyrochlore $Y_2Mo_2O_7$. Là encore, nous avons procédé de la même manière que dans le chapitre précédent. L'échantillon a été trempé en présence d'un champ $H = 50$ Oe depuis $T > T_g$ jusqu'à $T = 15$ K $= 0.7 T_g$ et maintenu à température constante pendant un temps $t_{w1} = 500$ s. Il a ensuite été refroidi pendant un temps $t_{w2} = 9000$ s à $T - \Delta T$ puis ramené à T pendant un temps $t_{w3} = 500$ s au bout duquel le champ magnétique a été coupé et la relaxation de l'aimantation mesurée en fonction du temps t écoulé depuis la coupure du champ. De même, plusieurs expériences correspondant à différentes valeurs de ΔT ont été effectuées et les relaxations obtenues sont de même comparées à deux relaxations de référence obtenues sans cycles de température pour des temps d'attentes $t_w = t_{w1} + t_{w3} = 1000$ s et $t_w = t_{w1} + t_{w2} + t_{w3} = 10000$ s.

Sur la figure 2.6, on peut voir les différentes courbes de relaxation ainsi que leurs dérivées logarithmiques. Comme dans le cas du kagomé, les courbes de relaxation obtenues après un cycle négatif de température s'étagent régulièrement entre les deux courbes de référence et possèdent une forme comparable à celle des relaxations isothermes. On peut donc leur attribuer un âge effectif t_w^{eff} . Qualitativement, lorsque ΔT augmente, cet âge effectif t_w^{eff} diminue. En d'autres termes, l'influence du vieillissement à $T - \Delta T$ sur le vieillissement à T diminue lorsque ΔT augmente.

Il est alors intéressant, comme nous l'avons fait pour le kagomé, d'analyser quantitativement cette diminution de la contribution du vieillissement effectué à $T - \Delta T$ sur celui effectué à T en la comparant avec celle attendu dans un scénario simple où le vieillissement correspondrait à des processus de franchissement par activation thermique de barrières d'énergie libre de hauteurs indépendantes de la température. Le résultat de cette analyse est illustré sur la figure 2.7 qui montre les temps effectifs de vieillissement extraits des expériences précédentes ainsi que ceux estimés pour l'activation thermique en fonction de $\Delta T/T$. Nous avons de plus ajouté sur cette figure les temps effectifs extraits des expériences sur l'échantillon kagomé à titre de comparaison.

On observe clairement, comme c'était le cas dans l'échantillon kagomé, que les temps effectifs extraits des expériences de cycles négatifs de température sont toujours plus longs que ceux estimés pour l'activation thermique simple. D'autre part, on voit aussi que ces temps effectifs, à $\Delta T/T$ fixé, sont toujours plus longs dans l'échantillon kagomé que dans l'échantillon pyrochlore. Ceci confirme ce que nous avons déjà remarqué un peu plus haut lors de la discussion des cycles positifs de température. L'effet d'un cycle de température est plus important dans l'échantillon pyrochlore que dans l'échantillon kagomé. En d'autres termes, le vieillissement semble moins cumulatif en température dans le pyrochlore que dans le kagomé et de ce point de vue, ce pyrochlore possède donc un comportement qui ressemble plus à celui des verres de spin.

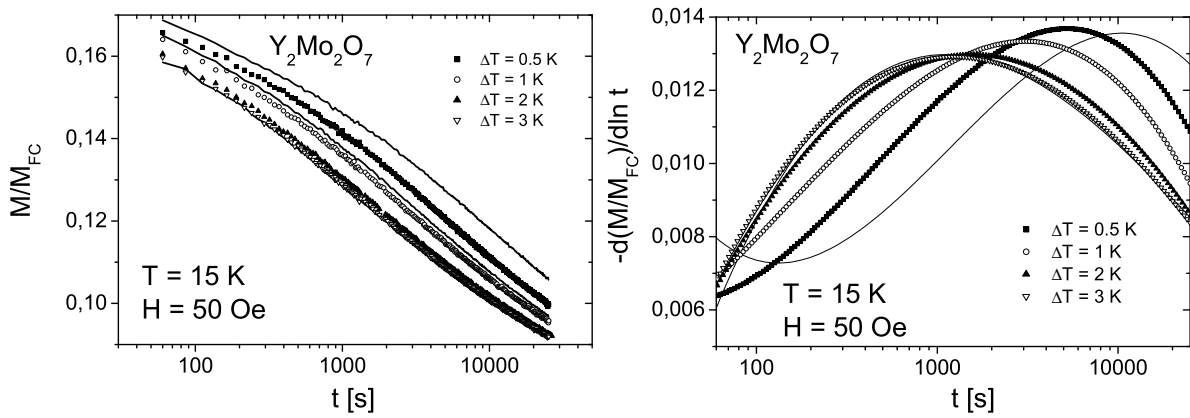


FIG. 2.6 – *A gauche : relaxations d'aimantation thermo-rémanente mesurées sur l'échantillon $Y_2Mo_2O_7$ dans des expériences de cycles négatifs de température. Les lignes en trait plein sont des courbes de relaxation de référence obtenues sans cycle; à droite : dérivées logarithmiques des courbes de la figure de gauche.*

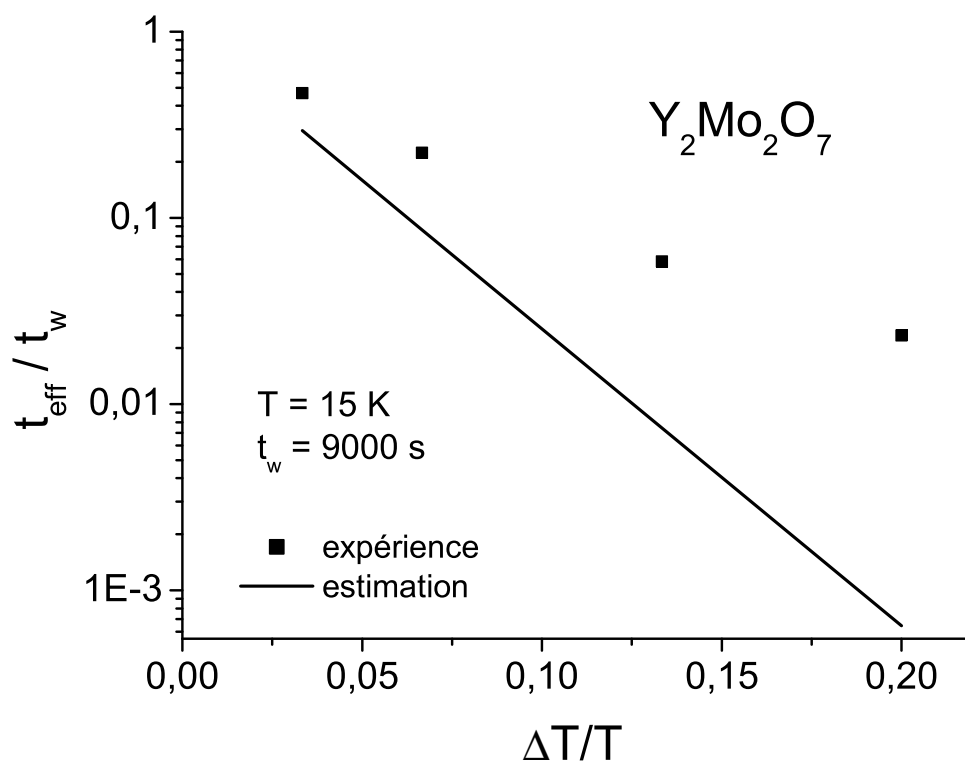


FIG. 2.7 – Comparaison des temps effectifs de vieillissement extraits des expériences de cycles négatifs de température réalisées sur l'échantillon pyrochlore $Y_2Mo_2O_7$ (cercles ouverts) à ceux estimés pour l'activation thermique (ligne en trait plein) en fonction de l'amplitude du cycle. Les temps effectifs des expériences sur l'échantillon kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ (figure 1.9) ont aussi été ajoutés (carrés noirs). Tous les temps effectifs t_{eff} ont été normalisés à la durée du cycle noté ici t_w et l'amplitude ΔT à la température de travail T .

2.5 Effet mémoire

Comme nous venons de le voir, l'effet des variations de température sur le vieillissement de l'échantillon pyrochlore de $Y_2Mo_2O_7$, observé dans les expériences de cycles de température, montre, comme l'échantillon kagomé du chapitre précédent, un comportement qualitativement identique mais quantitativement différent de celui des verres de spin. En particulier, les temps effectifs de vieillissement que l'on peut extraire des expériences de cycles négatifs de température indiquent clairement que le vieillissement, dans le pyrochlore, s'accumule plus d'une température à une autre qu'habituellement observé dans les verres de spin mais cependant moins que dans le kagomé.

Nous avons voulu compléter notre étude de l'effet des variations de température sur le vieillissement en testant, comme nous l'avons fait dans l'échantillon kagomé, l'existence d'effets de mémoire sur la dépendance en température de l'aimantation ZFC. Nous avons pour cela repris les procédures dans lesquelles on mesure cette aimantation après un refroidissement sous champ nul interrompu par un vieillissement à température constante.

2.5.1 Mémoire simple

Dans une première expérience, l'échantillon de $Y_2Mo_2O_7$ a été refroidi lentement (4.2 mK/s) sous un champ magnétique nul depuis $T = 30 \text{ K} > T_g$ jusqu'à 15 K où il a été maintenu pendant un temps d'attente t_w . Le refroidissement a ensuite été repris, à la même vitesse, jusqu'à 5 K où un petit champ magnétique ($H = 50 \text{ Oe}$) a été appliqué et l'aimantation (ZFC) de l'échantillon a été mesurée en réchauffant lentement l'échantillon jusqu'à 30 K . Plusieurs expériences correspondant à différents temps d'attente $300 \text{ s} \leq t_w \leq 10000 \text{ s}$ ont été effectuées.

Les résultats sont présentés sur la figure 2.8 où l'on a tracé la différence entre l'aimantation $M(T)$ mesurée dans ces expériences avec un palier de vieillissement pendant le refroidissement et celle $M_{ref}(T)$ mesurée sans palier. Sur la figure, on voit clairement un creux à 15 K qui montre que l'échantillon a gardé la mémoire du temps t_w passé à cette température pendant le refroidissement. On observe qu'à la fois l'amplitude de ce creux et sa largeur augmentent logarithmiquement avec t_w .

2.5.2 Mémoire double

Dans une deuxième expérience, nous avons tenté d'imprimer sur l'aimantation ZFC de l'échantillon pyrochlore de $Y_2Mo_2O_7$ la mémoire de deux vieillissements, effectués à des températures différentes pendant le refroidissement sous champ nul. L'échantillon a été refroidi lentement (4.2 mK/s) sous un champ magnétique nul depuis $T = 30 \text{ K} > T_g$ jusqu'à 18 K où il a été maintenu pendant un temps d'attente de 10000 s . Le refroidissement a ensuite été repris, à la même vitesse, jusqu'à 12 K où l'on a à nouveau attendu

pendant 10000 s avant de reprendre le refroidissement jusqu'à 5 K. L'aimantation (ZFC) de l'échantillon a enfin été mesurée en réchauffant lentement l'échantillon jusqu'à 30 K après avoir appliqué un petit champ magnétique de 50 Oe.

La figure 2.8 (droite) montre le résultat, là encore sous la forme d'une différence à une courbe de référence, obtenue en refroidissant l'échantillon sans palier de vieillissement. Sur la figure, deux creux de mémoire bien marqués et assez séparés sont clairement visibles aux températures où l'on a laissé vieillir l'échantillon pendant le refroidissement. Là encore, le comportement observé est plus proche de celui des verres de spin que de celui de l'échantillon kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$, étudié dans le chapitre précédent, où les creux de mémoire (pour des temps de paliers à peu près équivalents) étaient plus étalés en température.

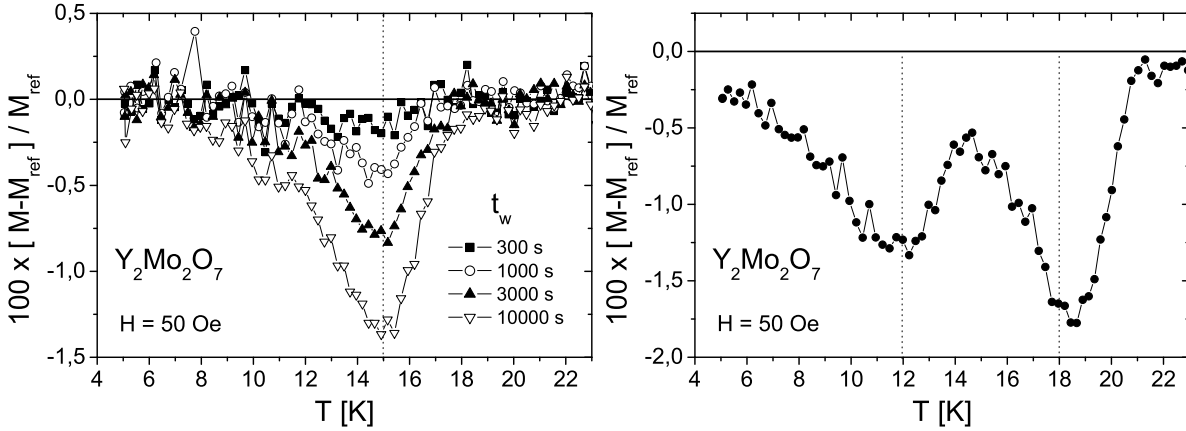


FIG. 2.8 – *A gauche : expérience de mémoire simple sur l'aimantation ZFC de l'échantillon $Y_2Mo_2O_7$ à 15 K (différence par rapport à une référence). L'aimantation a été mesurée après un refroidissement lent sous champ magnétique nul interrompu par un palier de vieillissement de durée t_w variable à 15 K ; à droite : expérience de mémoire double sur l'aimantation ZFC de l'échantillon $Y_2Mo_2O_7$ à 18 K et 12 K (différence par rapport à une référence). L'aimantation a été mesurée après un refroidissement lent sous champ magnétique nul interrompu par deux paliers de vieillissement de durée $t_w = 10000$ s à 18 K et 12 K.*

2.6 Discussion

L'ensemble des expériences que nous avons effectuées sur la phase vitreuse qui apparaît à basse température dans le composé pyrochlore $Y_2Mo_2O_7$ montre un comportement assez similaire à celui des verres de spin et à celui du kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$. Le vieillissement isotherme observé sur la relaxation de l'aimantation thermo-rémanente obéit à la même loi d'échelle dans ces deux échantillons. Pourtant, l'étude plus détaillée

de l'effet des variations de température sur le vieillissement et des effets de mémoire montre des différences.

Ainsi comme le montrent les expériences de cycles négatifs de température, le vieillissement s'accumule plus en température à la fois dans l'échantillon pyrochlore et dans l'échantillon kagomé que dans les verres de spin. Il s'accumule par ailleurs beaucoup plus dans l'échantillon kagomé que dans le pyrochlore. Ceci rend en particulier possible la mémorisation, dans l'échantillon $Y_2Mo_2O_7$, de plusieurs vieillissements effectués pendant un refroidissement alors que cette même mémorisation était très difficile dans le kagomé. De ce point de vue, le pyrochlore $Y_2Mo_2O_7$ est plus proche d'un verre de spin que le kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$. Toutefois, l'origine de ce comportement plus ou moins cumulatif en température du vieillissement reste encore une question ouverte. On peut ainsi se demander dans quelle mesure la physique observée est intrinsèque au kagomé et au pyrochlore. Par exemple, l'existence d'un faible désordre dans les distances $Mo-Mo$ de certains échantillons du composé $Y_2Mo_2O_7$ [126] est-elle à l'origine de la phase vitreuse de ce composé et du comportement observé dans les expériences précédentes qui semble plus proche de celui des verres de spin conventionnels? Pour répondre à cette question, il faudrait étudier plusieurs échantillons de façon systématique. Toutefois, nous verrons dans le chapitre suivant que le désordre ne semble pas jouer un rôle très important.

3. SCGO : UN CAS INTERMÉDIAIRE

Dans ce chapitre, nous présentons une étude préliminaire des propriétés de dynamique lente d'un troisième et dernier exemple de systèmes frustrés sans désordre qui complète les études présentées dans les deux chapitres précédents. Il s'agit d'un système intermédiaire entre le kagomé et le pyrochlore qui a été très étudié par différentes techniques différentes : le $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$ (SCGO(p)) [127, 128, 129, 130]. Les résultats ont été obtenus avec le magnétomètre à dilution décrit dans la chapitre 6. Cependant, en raison de plusieurs problèmes techniques rencontrés, il s'agit uniquement de résultats préliminaires. La motivation initiale de cette étude était de voir si le comportement assez singulier observé dans l'échantillon kagomé de jarosite $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ se retrouvait dans SCGO.

3.1 Les échantillons

Les échantillons de SCGO étudiés nous ont été prêtés par P. Mendels (LPS, Orsay). Ils sont au nombre de deux correspondant à des concentrations différentes en Cr^{3+} . Le premier est faiblement désordonné ($p = 8.6/9$) et le second est plus désordonné ($p = 7.5/9$). Le magnétisme dans ces composés provient des ions Cr^{3+} ($S=3/2$) qui sont organisés sur des plans kagomé de triangles se touchant par le sommet. En fait, la structure de SCGO est un peu complexe et il est plus correct de parler de 'bicouche kagomé' car les plans kagomé sont couplés deux à deux par une couche intermédiaire de Cr^{3+} organisé sur un réseau triangulaire. D'autres Cr^{3+} sont situés entre les bicouches mais se comportent comme des singulets non magnétiques et ne contribuent donc pas aux propriétés magnétiques.

Nous commençons par l'échantillon le plus faiblement désordonné ($p = 8.6/9$), sur lequel nous avons fait la majeure partie des mesures.

3.2 Aimantations FC et ZFC

Pour commencer, nous avons mesuré les aimantations FC et ZFC de l'échantillon SCGO suivant les procédures habituelles (refroidissement sous champ nul, application du champ à basse température, réchauffement puis refroidissement) entre 100 mK et 4.5 K . Le champ magnétique utilisé dans ces expériences, pour obtenir un niveau de

signal correct compte tenu de la faible susceptibilité magnétique de cet échantillon, est de $H = 50$ Oe. Nous avons réalisé deux types de mesures :

- mesures par arrachement : en déplaçant l'échantillon dans les bobines de détection.
- mesures en suivi : en laissant l'échantillon fixe, et en suivant les variations thermique de la tension du SQUID.

Les résultats sont présentés sur la figure 3.1. Les courbes FC et ZFC montrent un comportement typique de verre de spin (FC à peu près plate en température et ZFC croissante en température et montrant un pic). Le pic sur la dépendance en température de l'aimantation ZFC se situe à $T_g = 3.6$ K. Les mesures en suivi, plus précises que celles en arrachement, montrent que les irréversibilités apparaissent à 4 K $> T_g$. Enfin, on observe à très basse température, plus précisément en dessous de 500 mK, une remontée des susceptibilités FC et ZFC qui fait penser à l'existence de spins paramagnétiques dans l'échantillon.

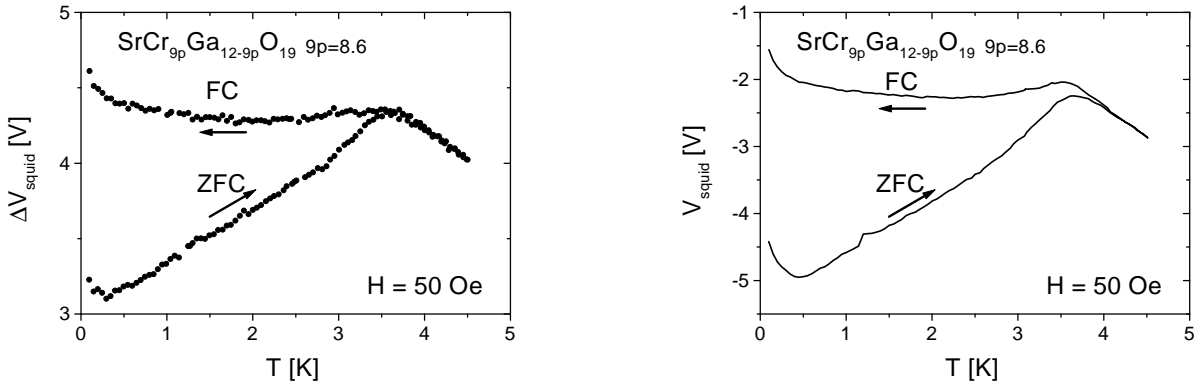


FIG. 3.1 – *A gauche : aimantations FC et ZFC de SCGO, mesures par arrachement ($p = 8.6/9$); à droite : aimantations FC et ZFC de SCGO ($p = 8.6/9$), mesures en suivi de SQUID (l'anomalie à 1.2 K provient d'un saut de régulation en température lié à un changement de gamme).*

Nous nous sommes intéressés plus en détail aux propriétés de dynamique lente de cet échantillon.

3.3 Vieillessement isotherme

Pour tester l'existence de vieillissement dans l'échantillon SCGO(p) ($p = 8.6/9$), nous avons réalisé des expériences de relaxation d'aimantation thermo-rémanente à $T = 2.5$ K $= 0.7 T_g$, toujours pour un champ de 50 Oe, et pour différents temps d'attente t_w compris entre 300 et 10000 s. Les mesures ont été effectuées en arrachement et les

résultats sont présentés sur la figure 3.2. La figure de gauche montre les relaxations, normalisées à la valeur FC en fonction du temps d'observation t .

La relaxation est lente et on distingue clairement du vieillissement qui se traduit ici par une dépendance de la décroissance de l'aimantation dans le temps d'attente t_w . Plus celui-ci est long, plus la relaxation est lente, exactement comme dans les verres de spin et dans les deux échantillons de kagomé et de pyrochlore étudiés dans les chapitres précédents. Pour être un peu plus quantitatif, nous avons essayé de superposer ces différentes courbes en les traçant en fonction de la variable réduite t/t_w^μ (le niveau de bruit des courbes ne justifie pas une analyse plus précise en λ/t_w^μ). Comme le montre la figure de droite, on obtient une superposition assez bonne en prenant $\mu = 0.5$. Cette valeur est un peu plus faible que celle habituellement trouvée dans les verres de spin (~ 0.9) et est peut-être liée au fait que l'amplitude du champ utilisé (50 Oe) est assez élevée par rapport à la température de gel de l'échantillon (3.6 K). Cette hypothèse reste cependant à confirmer et pourrait être testée par exemple en effectuant des mesures similaires pour différents champs magnétiques. Néanmoins, à partir de ces premières mesures, on peut dire que le vieillissement isotherme de cet échantillon est assez semblable à celui des verres de spin.

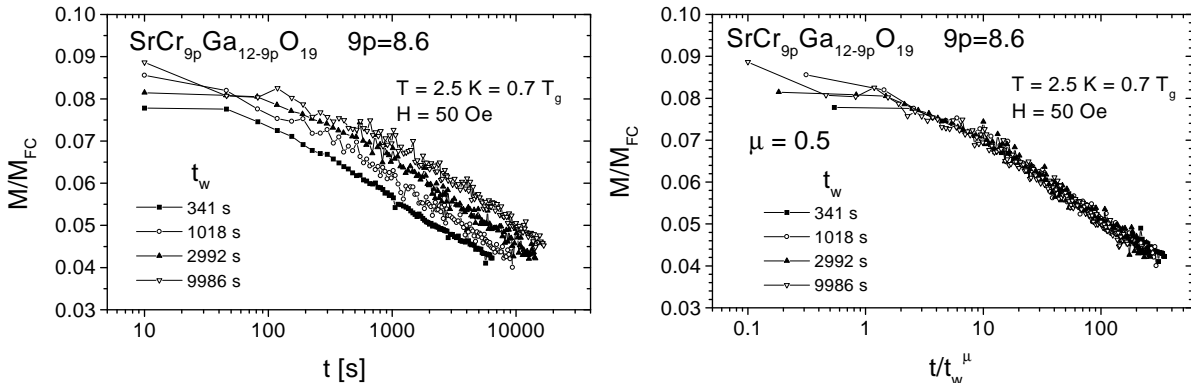


FIG. 3.2 – *A gauche : relaxation d'aimantation thermo-rémanente sur le composé SCGO(p) ($p = 8.6/9$) tracées en fonction du temps; à droite : mêmes courbes tracées en fonction de la variable d'échelle t/t_w^μ .*

3.4 Effet mémoire

Nous avons vu dans les deux chapitres précédent que l'étalement en température de l'effet de mémoire, c'est-à-dire l'aspect plus ou moins cumulatif (en température) du vieillissement, permet de différencier le kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ du pyrochlore $Y_2Mo_2O_7$ et des verres de spin. Afin de voir si SCGO, réputé être un bon exemple de kagomé (même s'il s'agit d'une bicouche), confirmait le comportement observé sur

$(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$, nous avons réalisé une expérience de ‘mémoire’ sur l’aimantation ZFC de cet échantillon en utilisant la même procédure que pour l’étude des composés $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ et $Y_2Mo_2O_7$. L’échantillon a donc été refroidi sous champ magnétique nul jusqu’à 100 mK avec un palier de vieillissement à la température intermédiaire $T = 2.5\text{ K} = 0.7\text{ }T_g$ pendant 10000 s . Le champ a ensuite été appliqué et l’aimantation mesurée en réchauffant l’échantillon. Le résultat (symboles sur la figure 3.3) est comparé à une expérience de référence sans arrêt à une température intermédiaire pendant le refroidissement (ligne en trait plein).

La figure 3.3 de gauche montre le résultat brut (l’anomalie à 1.2 K est triviale, voir figure 3.1). On distingue très nettement un creux de mémoire à 2.5 K ‘localisé’ au voisinage de cette température. Il est assez délicat de comparer quantitativement l’étalement des creux de mémoire dans différents échantillons car les conditions expérimentales ne sont pas exactement les mêmes (champ et vitesse de refroidissement). Néanmoins, il est clair que le comportement de SCGO est différent de celui du kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ (figure 1.11) dans lequel les creux de mémoire sont extrêmement étalés. De ce point de vue, SCGO ressemble plus à $Y_2Mo_2O_7$ et aux verres de spin. Signalons enfin, que nous avons réalisé la même expérience de mémoire à une température différente $T = 3\text{ K} = 0.8\text{ }T_g$ et que nous avons là encore observé un effet de mémoire bien localisé. La figure de droite montre le résultat de cette expérience, ainsi que celui de la précédente, sous la forme d’une différence à la courbe de référence obtenue sans arrêt pendant le refroidissement. Sur cette figure, on voit encore plus nettement les creux à 2.5 K et 3 K .

Nous avons enfin testé l’influence du désordre sur l’effet mémoire en reprenant la procédure de l’expérience précédente et en l’appliquant au deuxième échantillon de SCGO(p) plus désordonné ($p = 7.5/9$). La figure 3.4 montre le résultat avec les mêmes conventions. Elle ressemble étonnamment à la figure précédente, si ce n’est la position du pic sur l’aimantation ZFC situé à une température un peu plus basse (3.3 K au lieu de 3.6 K). On observe un effet de mémoire très net à 2.5 K aussi étalé que dans l’échantillon moins désordonné. Ainsi, le désordre semble finalement avoir assez peu d’influence sur cette phénoménologie.

3.5 Discussion

En conclusion, les expériences préliminaires sur le composé SCGO(p), que nous venons de présenter, montrent que son comportement vis-à-vis des effets de mémoire, est plus proche de celui du pyrochlore $Y_2Mo_2O_7$, étudié au chapitre précédent, et de celui des verres de spin, que de celui du kagomé $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$. En particulier, le désordre semble jouer un rôle mineur. On peut alors se demander quelle est l’origine du comportement vitreux observé dans SCGO. Est-il plus proche du pyrochlore parce qu’il s’agit d’une bicouche kagomé (comportement plus tridimensionnel)? Quel échantillon,

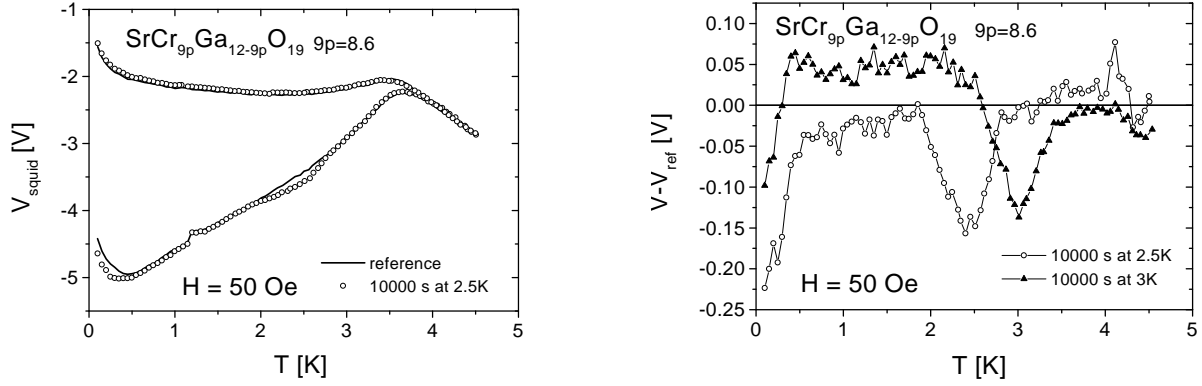


FIG. 3.3 – Effet de mémoire sur l'aimantation ZFC du composé $SCGO(p)$ ($p = 8.6/9$). A gauche : symboles ouverts : l'aimantation a été mesurée en réchauffant l'échantillon après un refroidissement rapide (trempe) sous champ nul interrompu par un palier de vieillissement à 2.5 K d'une durée de 10000 s. Ligne en trait plein : courbe de référence obtenue après un refroidissement direct; à droite : différences, par rapport à la référence, de l'expérience de la figure de gauche et d'une expérience identique obtenue après un palier de 10000 s à 3 K.

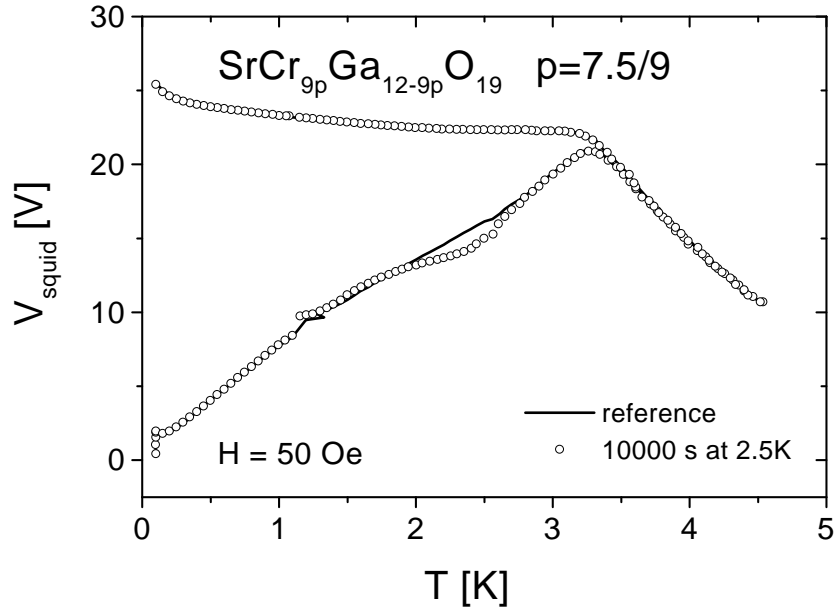


FIG. 3.4 – Effet de mémoire sur l'aimantation ZFC du composé $SCGO(p)$ ($p = 7.5/9$). Symboles ouverts : l'aimantation a été mesurée en réchauffant l'échantillon après un refroidissement rapide (trempe) sous champ nul interrompu par un palier de vieillissement à 2.5 K d'une durée de 10000 s. Ligne en trait plein : courbe de référence obtenue après un refroidissement direct.

entre $(H_3O)Fe_3(OH)_6(SO_4)_2$ et SCGO(p), décrit le mieux la physique du kagomé? Est-ce que la phase vitreuse observée est intrinsèque ou est-elle liée à l'influence de petites perturbations mal contrôlées (un peu de désordre, d'anisotropie, etc.) que l'on ne contrôle pas bien?

D'autres études de composés kagomé seront nécessaires pour répondre à ces questions.

3. CONCLUSION

Dans cette thèse, nous avons étudié, au moyen de mesures d'aimantation et de susceptibilité alternative, la dynamique hors équilibre de divers systèmes magnétiques désordonnés et/ou frustrés présentant une phase vitreuse à basse température. Nous nous sommes ainsi intéressés dans un premier temps aux verres de spin, en tant que systèmes modèles, afin de tester plusieurs idées théoriques générales sur le sujet. Puis, munis de ce 'bagage' verre de spin, nous avons commencé l'étude d'autres systèmes tels que des ferromagnétiques plus ou moins désordonnés ou des systèmes magnétiques frustrés sans désordre, afin d'établir des comparaisons et d'essayer de dégager les rôles respectifs de la frustration et du désordre dans les phénomènes observés.

Verres de spin

Nous nous sommes intéressés au phénomène de vieillissement, qui apparaît naturellement dans les verres de spin lorsqu'on les refroidit en dessous de leur température de gel, et traduit leur lente évolution vers l'état d'équilibre.

Nous avons dans un premier temps ré-examiné le comportement en lois d'échelle du vieillissement isotherme observé sur les relaxations de susceptibilité alternative et d'aimantation dans le cadre des deux grandes classes de modèles phénoménologiques existants : le modèle des pièges et le modèle des gouttelettes. Les lois d'échelle en ωt et t/t_w prédites dans le cadre des modèles des pièges permettent de rendre assez bien compte des résultats expérimentaux. En revanche, celles du modèle des gouttelettes, même si elles donnent maintenant une description correcte de la relaxation de la susceptibilité alternative, paraissent incompatibles avec la relaxation d'aimantation (du moins dans la gamme de temps explorée dans les expériences).

Dans un second temps, nous avons analysé plus en détail l'effet des variations de température sur le vieillissement, qui se traduit par des phénomènes de *rajeunissement* et de *mémoire* remarquables. Ainsi, de manière peu intuitive, chaque pas de refroidissement tend à relancer les processus de vieillissement et à éloigner le verre de spin de son état d'équilibre (rajeunissement). Pourtant, il est possible d'enregistrer et de retrouver la mémoire de plusieurs vieillissements effectués successivement à des températures différentes pendant un refroidissement, comme cela a été montré clairement dans les expériences de *mémoires multiples* du chapitre III.3. Ce comportement assez singulier du verre de spin s'interprète bien dans le modèle des pièges hiérarchiques (dans lequel

le vieillissement est décrit comme un processus de marche au hasard dans une collection d'états métastables organisés hiérarchiquement en fonction de la température). Cependant, la question se pose de savoir comment s'organisent les spins dans l'espace réel pour produire les effets observés. Si l'on imagine qu'au cours du vieillissement les spins se corrélaient sur des distances de plus en plus grandes, ce que semblent indiquer à la fois les simulations mais aussi les expériences (de manière indirecte), alors deux ingrédients semblent nécessaires pour rendre compte des effets de rajeunissement et de mémoire.

- d'une part, pour produire l'effet de rajeunissement, il est nécessaire, quand la température diminue, que les poids de Boltzmann associés aux configurations à petite échelle de longueur changent suffisamment ;
- d'autre part, pour pouvoir enregistrer et retrouver la mémoire de plusieurs vieillissements effectués à des températures différentes pendant un refroidissement, il semble nécessaire que les corrélations, qui se développent à chaque température, concernent des échelles de longueur suffisamment séparées.

On est donc amené à penser en termes d'une hiérarchie d'échelles de longueur imbriquées et sélectionnées par la température, hiérarchie qui est équivalente à l'organisation hiérarchique des états métastables invoquée dans les modèles de pièges.

Dans un troisième temps, nous avons étudié de façon quantitative les effets de rajeunissement et de mémoire et nous nous sommes intéressés plus en détail à la séparation des échelles de longueur mentionnée plus haut. Ainsi, par une étude fine de la diminution de la contribution d'un vieillissement à $T - \delta T$ sur un vieillissement à T en fonction de δT (dans le régime des petits δT) dans plusieurs verres de spin d'anisotropies différentes, nous avons montré que l'anisotropie pouvait être un paramètre important dans cette phénoménologie. De plus, pour expliquer les observations sur l'échantillon de type Ising, nous avons dû prendre en compte l'effet des fluctuations critiques.

Enfin, nous avons testé par des expériences spécifiques la pertinence du concept de chaos en température invoqué par exemple dans le modèle des gouttelettes pour expliquer l'effet des variations de température sur le vieillissement. Notre principale conclusion est que ce chaos en température, qui est absent dans les modèles hiérarchiques, ne semble pas nécessaire pour décrire le résultat des expériences.

Ferromagnétiques désordonnés

Dans cette thèse, nous nous sommes aussi intéressés à la dynamique hors équilibre de systèmes ferromagnétiques désordonnés dans le but de la comparer à celle des verres de spin. La motivation de cette étude était de tester l'existence d'effets de rajeunissement et de mémoire dans des systèmes conceptuellement plus simples et dans lesquels le vieillissement peut *a priori* être bien décrit en termes de croissance de domaines. Ainsi, en appliquant des procédures expérimentales identiques à celles utilisées dans les verres de spin, nous avons pu mettre en évidence l'existence de ces effets de rajeunissement

et de mémoire, ‘spécifiques’ en température, coexistant avec des effets ‘cumulatifs’ en température (hystérèse entre refroidissement et réchauffement sensible à la vitesse de refroidissement).

En nous appuyant sur les analyses théoriques développées pour le problème d’un objet élastique piégé dans un potentiel aléatoire, qui montrent de grandes similitudes avec celui des verres de spin, nous avons attribué l’origine des effets de type verres de spin, observés dans les ferromagnétiques désordonnés étudiés, aux parois de domaines ferromagnétiques. Les résultats expérimentaux s’interprètent alors bien dans un scénario dans lequel le vieillissement est considéré comme la combinaison de processus de type *croissance de domaines* et de processus de type *reconformations des parois* de ces domaines dans le désordre local. Nous avons observé que l’effet de mémoire tendait à être effacé par la croissance des domaines ferromagnétiques. Cette image a pu être utilisée avec succès pour expliquer le résultat d’expériences sur des ferroélectriques désordonnés et fournit une grille de déchiffrement intéressante pour expliquer le vieillissement observé dans les différents systèmes vitreux.

Frustration sans désordre

Enfin, dans la dernière partie de cette thèse, nous avons commencé l’étude des propriétés de dynamique lente de systèmes magnétiques frustrés sans désordre (kagomé et pyrochlore) présentant une phase vitreuse à basse température, afin de les comparer aux verres de spin frustrés et désordonnés. Nous avons trouvé que, de façon assez remarquable, le vieillissement isotherme des systèmes que nous avons étudiés était tout à fait similaire à celui que l’on peut observer dans les verres de spin. En particulier, il peut être décrit par la même loi d’échelle. La différence avec les verres de spin n’est apparue que dans l’étude de l’effet des variations de température sur le vieillissement qui est particulièrement faible.

Ainsi, il est tout de même possible dans ces systèmes de mémoriser la trace d’un vieillissement effectué à une température donnée pendant un refroidissement. Cependant, les creux de mémoire observés sont plus étalés en température que dans les verres de spin. De ce point de vue, le kagomé étudié possède même un comportement que l’on pourrait qualifier de ‘singulier’ par rapport au verre de spin, puisque le vieillissement s’accumule très fortement d’une température à une autre. L’origine de cette faible sensibilité du vieillissement aux variations de température reste pour l’instant une question ouverte. Dans quelle mesure est-elle intrinsèque à la physique du kagomé ? Le pyrochlore en revanche semble plus proche du verre de spin. Est-ce en raison de sa nature tridimensionnelle ou de l’existence d’un éventuel faible désordre ? D’autres études complémentaires seront nécessaires. Dans tous les cas, même si la présence d’un très faible désordre dans les systèmes étudiés ne peut pas être exclue, le résultat de nos expériences montre qu’il n’est pas nécessaire d’avoir beaucoup de désordre pour observer une phénoménologie aussi riche que celle du verre de spin.

Et ensuite...

Nous espérons que le travail présenté dans cette thèse a permis d'avancer dans la compréhension du phénomène de vieillissement. Toutefois, à ce stade de la réflexion, nous nous rendons compte que beaucoup de questions demeurent sans réponse. Il serait intéressant par exemple, de développer l'étude de l'effet des variations de température sur le vieillissement dans des verres de spin d'anisotropies différentes, afin de voir si la tendance que nous avons observée, qui va dans le sens d'une plus faible séparation des échelles de longueur lorsque l'anisotropie augmente, se confirme. En particulier, a été observé récemment que les exposants critiques qui décrivent la transition verre de spin (et reflètent donc les propriétés statiques) évoluent continûment en fonction de l'anisotropie. La dynamique hors d'équilibre pointe-t-elle aussi vers une nature différente du verre de spin Ising et du verre de spin Heisenberg?

Une autre question importante concerne bien sûr la description du vieillissement dans l'espace réel. Même si la question de l'existence d'un chaos en température, invoquée dans les approches de type gouttelettes, est discutable et discutée, on ne dispose pas encore à l'heure actuelle d'une autre théorie quantitative dans l'espace réel. Le mécanisme des reconformations de parois que nous avons discuté à l'occasion des études des ferromagnétiques désordonnés est prometteur mais reste encore assez vague. En particulier, il est assez difficile de se faire une idée physique de la nature de ces parois dans le cas des verres de spin. De ce point de vue, les études numériques de la géométrie des excitations de faible énergie dans les verres de spin pourraient permettre d'aller un peu plus loin que les théories d'échelle classiques. La mise en évidence d'excitation à grande échelle de type 'éponge' fournit des éléments solides pour bâtir une nouvelle théorie du verre de spin dans l'espace réel.

Enfin et pour terminer cette conclusion, il est assez remarquable que des systèmes vitreux aussi différents que des polymères, des verres diélectriques, des gels et des verres de spin présentent des propriétés de dynamique hors équilibre aussi semblables. Il est ainsi très étonnant que des systèmes de spins en interactions aléatoires permettent de modéliser des problèmes aussi différents que ceux d'enchevêtrement de chaînes macromoléculaires dans les polymères ou bien encore d'arrangement stérique d'atomes dans les verres structuraux. Il y a certainement encore beaucoup de choses à apprendre d'études comparées des phénomènes hors équilibre dans ces différents systèmes.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. A. Mydosh. *Spin glasses: an experimental introduction*. Taylor and Francis, London, Washington, DC, 1993.
- [2] K. Binder and A.P. Young. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts and open questions. *Rev. Mod. Phys.*, 58:801, 1986.
- [3] K. H. Fisher and J.A. Hertz. *Spin glasses*. Cambridge University Press, 1995.
- [4] M. Mézard, G. Parisi, and M. A. Virasoro. Spin glass theory and beyond. *World Scientific Lecture Notes in Physics*, 0:0, 1987.
- [5] S. Nagata, P. H. Keesom, and H. R. Harrison. Low dc susceptibility of a Cu:Mn spin glass. *Phys. Rev. B*, 19:1633, 1979.
- [6] D. Hüser, L. E. Wenger, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh. Dynamical behavior of the susceptibility around the freezing temperature in EuSrS. *Phys. Rev. B*, 27:3100, 1983.
- [7] L. Lundgren, P. Svedlindh, P. Nordblad, and O. Beckman. Dynamics of the relaxation-time spectrum in a CuMn spin-glass. *Phys. Rev. Lett.*, 51:911, 1983.
- [8] R. V. Chamberlin. Time decay of the thermoremanent magnetization in spin glasses as a function of the time spent in the field cooled-state. *Phys. Rev. B*, 30:5393, 1984.
- [9] E. Vincent, J. Hammann, and M. Ocio. Slow dynamics in spin glasses and other complex systems. *Recent Progress in Random Magnets, World Scient. Pub. Co. Pte. Ltd., Singapore*, 5:207–236, 1992.
- [10] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J.-P. Bouchaud, and L. F. Cugliandolo. Slow dynamics and aging in spin glasses. *Proceedings of the Sitges Conference on Glassy Systems*, 5:265–286, 1996.
- [11] J.-P. Bouchaud. Weak ergodicity breaking and aging in disordered systems. *J. Phys. I (France)*, 2:1705, 1992.
- [12] M. Alna, J. Hammann, M. Ocio, Ph. Refregier, and H. Bouchiat. Spin-glass dynamics from magnetic noise, relaxation, and susceptibility measurements. *J. Appl. Phys.*, 61:3683, 1987.
- [13] Ph. Refregier, E. Vincent, J. Hammann, and M. Ocio. Ageing phenomena in a spin glass: effect of temperature changes below T_g . *J. Phys. (France)*, 48:1533, 1987.

- [14] F. Lefloch, J. Hammann, M. Ocio, and E. Vincent. Can aging discriminate between the droplet model and a hierarchical description in spin glasses. *Europhys. Lett.*, 18:647, 1992.
- [15] K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud. Memory and chaos effects in spin glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 81:3243, 1998.
- [16] C. Djurberg, P. Granberg, J. Mattsson, and P. Nordblad. Overlap length in spin glasses imposed by magnetic field perturbations. *Phys. Rev. B*, 50:15775–15778, 1994.
- [17] F. Lefloch, J. Hammann, M. Ocio, and E. Vincent. Spin glasses in a magnetic field: Phase diagram and dynamics. *Physica B*, 203:63–74, 1994.
- [18] E. Vincent, J.-P. Bouchaud, J. Hammann, and J. Lefloch. Contrasting effects of field and temperature variations on ageing in spin glasses. *Phil. Mag. B*, 71:489–500, 1995.
- [19] D. S. Dean E. Vincent, J.-P. Bouchaud and J. Hammann. Aging in spin glasses as a random walk: Effect of a magnetic field. *Phys. Rev. B*, 52:1050–1060, 1995.
- [20] S. Edwards and P. W. Anderson. Theory of spin glasses. *J. Phys. F*, 5:965, 1975.
- [21] A. P. Young. Spin glasses and random fields. *World Scientific, Singapore*, 1998.
- [22] D. Sherrington and S. Kirkpatrick. Solvable model of a spin-glass. *Phys. Rev. Lett.*, 35:1792, 1975.
- [23] D. Sherrington and B. W. Southern. Spin glass versus ferromagnet. *J. Phys. F*, 5:L49, 1975.
- [24] G. Parisi. Toward a mean field theory for spin glasses. *Phys. Lett. A*, 73, 1979.
- [25] G. Parisi. A sequence of approximated solutions to the S-K model. *J. Phys. A*, 13:L115, 1980.
- [26] G. Parisi. The order parameter for spin glasses: a function on the interval 0-1. *J. Phys. A*, 13:1101, 1980.
- [27] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan. On the out-of-equilibrium relaxation of the Sherrington-Kirkpatrick model. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 27:5749, 1994.
- [28] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Fluctuation-dissipation theorem violation during the formation of a colloidal glass. *Europhys. Lett.*, 53:511, 2001.
- [29] D. Herisson and M. Ocio. Fluctuation-dissipation ratio of a spin glass in the aging regime. *Phys. Rev. Lett*, 88:257202, 2002.
- [30] J.-P. Bouchaud and D.S. Dean. Aging on parisi’s tree. *J. Phys. I France*, 5:265–286, 1995.
- [31] D. S. Fisher and D. A. Huse. Ordered phase of short-range ising spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1601, 1986.
- [32] D. S. Fisher and D. A. Huse. Nonequilibrium dynamics of spin glasses. *Phys. Rev. B*, 38:373, 1988.

- [33] D. S. Fisher and D. A. Huse. Equilibrium behavior of the spin-glass ordered phase. *Phys. Rev. B*, 38:386, 1988.
- [34] A. J. Bray and M. A. Moore. Chaotic nature of the spin glass phase. *Phys. Rev. Lett.*, 58:57, 1987.
- [35] G. J. M. Koper and H. J. Hilhorst. A domain theory for linear and nonlinear aging effects in spin glasses. *J. Phys. France*, 49:429, 1988.
- [36] A. P. Malozemoff and B. Barbara. Physical model for static and dynamic scaling in spin glasses. *J. Appl. Phys.*, 57:3410, 1985.
- [37] M. Ocio, J. Hammann, and E. Vincent. Towards a phenomenological cluster picture for the spin-glass phase. *J. Magn. Magn. Mat.*, 90, 1990.
- [38] J. Hammann, M. Ocio, and E. Vincent. Attempt at a comprehensive description of the slow spin glass dynamics. *Relaxation in complex systems and related topics*, Plenum Press, New-York, 1990., page 11, 1990.
- [39] J. Kisker, L. Santen, M. Schreckenberg, and H. Rieger. Off-equilibrium dynamics in finite-dimensional spin glass models. *Phys. Rev. B*, 53:6418, 1996.
- [40] E. Marinari, G. Parisi, and Juan Ruiz-Lorenzo. Numerical simulations of spin glass systems. *Contribution to the volume: Spin Glasses and Random Fields*, edited by P. Young, 1998.
- [41] T. Komori, H. Yoshino, and H. Takayama. Numerical study on aging dynamics in ising spin-glass models: temperature-change protocols. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A.*, 69:228, 2000.
- [42] M. Picco, F. Ricci-Tersenghi, and F. Ritort. Aging effects and dynamic scaling in the 3D Edwards-Anderson spin glasses: a comparison with experiments. *Eur. Phys. J. B*, 21:211, 2001.
- [43] M. Picco, F. Ricci-Tersenghi, and F. Ritort. Chaotic, memory, and cooling rate effects in spin glasses: Evaluation of the edwards-anderson model. *Phys. Rev. B*, 63:174412, 2001.
- [44] L. Berthier and J.-P. Bouchaud. Geometrical aspects of aging and rejuvenation in the Ising spin glass: a numerical study. *preprint cond-mat/0202069*, 2002.
- [45] S. Ciliberto L. Bellon and C. Laroche. Memory in the aging of a polymer glass. *Europhys. Lett.*, 51:551, 2000.
- [46] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Advanced memory effects in the aging of a polymer glass. *Eur. Phys. J. B*, 25:223, 2002.
- [47] L. C. E. Struik. Physical aging in amorphous polymers and other materials. *Elsevier North-Holland Inc.*, 1978.
- [48] F. Alberici-Kious, J.-P. Bouchaud, L. F. Cugliandolo, P. Doussineau, and A. Levelut. Aging in $K_{1-x}Li_xTaO_3$: a domain growth interpretation. *Phys. Rev. Lett.*, 81:4987, 1998.

- [49] P. Doussineau, T. de Lacerda-Aroso, and A. Levelut. Non ergodic aging in potassium niobio-tantalate crystals. *Eur. Phys. J. B*, 16:455, 2000.
- [50] R. L. Leheny and S. R. Nagel. Frequency domain study of physical aging in a simple liquid. *Phys. Rev. B*, 57:5154, 1998.
- [51] L. Cipelletti, S. Manley, R. C. Ball, and D. A. Weitz. Universal aging features in the restructuring of fractal colloidal gels. *Phys. Rev. Lett.*, 84:2275, 2000.
- [52] M. Cloitre, R. Borrega, and L. Leibler. Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4819, 2000.
- [53] P. Chandra, M. V. Feigelman, L. B. Ioffe, and D. M. Kagan. History dependence and aging in a periodic long-range josephson array. *Phys. Rev. B*, 56:11553, 1997.
- [54] A. P. Ramirez. Geometrical frustration. *Magnetic Materials, North-Holland Physics*, 2000.
- [55] M. Alba, J. Hammann, and M. Nogues. Phase diagrams of two dilute insulating systems with competing interactions: $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ and $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{S}_4$. *J. Phys. C*, 15:5441, 1982.
- [56] E. Vincent and J. Hammann. Critical behaviour of the $\text{CdCr}_{2x0.85}\text{In}_{2x0.15}\text{S}_4$ insulating spin glass. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.*, 20:2659, 1987.
- [57] E. Vincent, J. Hammann, and M. Alba. Dynamic critical behaviour of the $\text{CdCr}_{2x0.85}\text{In}_{2x0.15}\text{S}_4$ spin glass. *Sol. Stat. Comm.*, 58:57, 1986.
- [58] A. Ito, E. Torikai, S. Morimoto, H. Haruga, M. Kikuchi, Y. Syono, and H. Takei. Behavior of the transverse spin component in the short-range ising spin glass $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59:829, 1990.
- [59] K. Gunnarsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga, and A. Ito. *Phys. Rev. B*, 43:8199, 1991.
- [60] A. Ito, H. Aruga, E. Torikai, M. Kikuchi, Y. Syono, and H. Takei. Time-dependent phenomena in a short range ising spin glass, $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 57:483, 1986.
- [61] H. Aruga, T. Tokoro, and A. Ito. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 57:261, 1988.
- [62] H. Kawamura. Chiral ordering in heisenberg spin glasses in two and three dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3785, 1992.
- [63] H. Kawamura. Dynamical simulation of spin-glass and chiral-glass orderings in three-dimensional Heisenberg spin glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 80:5421, 1998.
- [64] K. Hukushima and H. Kawamura. Chiral-glass transition and replica symmetry breaking of a three-dimensional Heisenberg spin glass. *Phys. Rev. E*, 61:R1008, 2000.
- [65] D. Petit. *Nature de la phase basse température des verres de spin Heisenberg en dimension 3*. PhD thesis, Université Paris XI, 2002.
- [66] D. Petit, L. Fruchter, and I. A. Campbell. Ordering in heisenberg spin glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 88:207206, 2002.

- [67] D. Petit, L. Fruchter, , and I. A. Campbell. Ordering in a spin glass under applied magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5130, 1999.
- [68] I. A. Campbell, D. Petit, P. O.Mari, and L. W. Bernardi. Critical exponents in spin glasses : numerics and experiments. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A*, 69:186, 2000.
- [69] P. E. Jönsson, H. Yoshino, P. Nordblad, H. Haruga Katori, and A. Ito. Domain growth by isothermal aging in 3d Ising and Heisenberg spin glasses. *preprint condmat/0112389*.
- [70] S. F. Edwards and P. W. Anderson. Theory of spin glasses. *J. Phys. F*, 5:965, 1975.
- [71] Y. G. Joh, R. Orbach, G. G. Wood, J. Hammann, and E. Vincent. Extraction of the spin glass correlation length. *Phys. Rev. Lett.*, 82:438, 1999.
- [72] J.-P. Bouchaud, V. Dupuis, J. Hammann, and E. Vincent. Separation of time and length scales in spin glasses: temperature as a microscope. *Phys. Rev. B*, 65:024439, 2001.
- [73] M. Mézard, G. Parisi, and M. A. Virasoro. Spin glass theory and beyond. *World Scientific Lecture Notes in Physics*, 1987.
- [74] J. Hammann, M. Lederman, M. Ocio, R. Orbach, and E. Vincent. Spin glass dynamics, relation between theory and experiment: a beginning. *Physica A*, 185:278, 1992.
- [75] M. Sasaki, V. Dupuis, J.-P. Bouchaud, and E. Vincent. Deviations from perfect memory in spin glass temperature cycling experiments. *preprint cond-mat/0205137*, 2002.
- [76] R. Mathieu, P. Nordblad, D. N. H. Nam, N. X. Phuc, and N. V. Khiem. Short range ferromagnetism and spin glass state in $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 63:174405, 2001.
- [77] T. Komori, H. Yoshino, and H. Takayama. Numerical study on aging dynamics in Ising spin-glass models: temperature-change protocols. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A*, 69:228, 2000.
- [78] H. Takayama and K. Hukushima. Numerical study on aging dynamics in the 3d Ising spin-glass model. iii. cumulative memory and chaos effect in the temperature shift protocol. *preprint cond-mat/0205276*, 2002.
- [79] H. Yoshino, A. Lemaître, and J.-P. Bouchaud. Multiple domain growth and memory in the droplet model for spin glasses. *Eur. Phys. J. B*, 20:367, 2001.
- [80] P. Granberg, L. Lundgren, and P. Nordblad. Non-equilibrium relaxation in a CuMn spin glass. *Jour. Magn. Magn. Mat.*, 92:228, 1990.
- [81] A. J. Kovacs. *Adv. Polym. Sci.*, 3:394, 1963.
- [82] A. J. Kovacs et al. *Journal of Polymer Science*, 17:1097, 1979.
- [83] A. Parker and V. Normand. The spin glass dynamics of gelatine gels. *preprint, unpublished*, 2002.

- [84] E. V. Colla, L. K. Chao, M. B. Weissman, and D. D. Viehland. Aging in a relaxor ferroelectric: scaling and memory effects. *Phys. Rev. Lett.*, 85:3033, 2000.
- [85] A. V. Kityk, M. C. Rheinstädter, K. Knorr, and H. Rieger. Aging and memory effects in β -hydroochinone-clathrate. *preprint cond-mat/0110453*, 2001.
- [86] P. Doussineau, T. de Lacerda-Aroso, and A. Levelut. Aging and memory effects in a disordered crystal. *Europhys. Lett.*, 46:401, 1999.
- [87] J.-P. Bouchaud, P. Doussineau, T. de Lacerda-Aroso, and A. Levelut. Frequency dependence of aging, rejuvenation and memory in a disordered ferroelectric. *Eur. Phys. J. B*, 21:335, 2001.
- [88] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan. Mean-field theory of temperature cycling experiments in spin glasses. *Phys. Rev. B*, 60:922, 1999.
- [89] S. Miyashita and E. Vincent. A microscopic mechanism for rejuvenation and memory effects in spin glasses. *Eur. Phys. J. B*, 22:203, 2001.
- [90] P. E. Jönsson, H. Yoshino, and P. Nordblad. Symmetrical temperature-chaos effect with positive and negative temperature shifts in a spin glass. *preprint cond-mat/0203444*.
- [91] T. Aspelmeier, A. J. Bray, and M. A. Moore. Why temperature chaos in spin glasses is hard to observe. *preprint cond-mat/0207300*, 2002.
- [92] E. Vincent, V. Dupuis, M. Alba, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud. Aging phenomena in spin-glasses and ferromagnetic phases : domain growth and wall dynamics. *Europhys. Lett.*, 50:674, 2000.
- [93] J.-P. Bouchaud. *Aging in glassy systems: new experiments, simple models, and open questions*. Soft and fragile matter, M. E. Cates and M. R. Evans (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2000) (preprint cond-mat/9910387) edition.
- [94] L. Balents, J.-P. Bouchaud, and M. Mézard. The large scale energy landscape of randomly pinned objects. *J. Phys. I*, 6:1007, 1996.
- [95] J. Houdayer and O. C. Martin. Droplet phenomenology and mean field in a frustrated and disordered system. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2554, 1998.
- [96] J. Houdayer and O. C. Martin. A geometrical picture for finite dimensional spin glasses. *Eur. Phys. Lett.*, 49:794, 2000.
- [97] J. Houdayer, F. Krzakala, and O. C. Martin. Large-scale low-energy excitations in 3-d spin glasses. *Eur. Phys. J. B*, 18:467, 2000.
- [98] J. Lamarcq, J.-P. Bouchaud, O. C. Martin, and M. Mezard. Non-compact local excitations in spin glasses. *Eur. Phys. Lett.*, 58:221, 2002.
- [99] S. Pouget and M. Alba. Spin arrangements in $\text{CdCr}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{S}_4$ -type insulating re-entrant compounds. *J. Phys. Condens. Matter*, 7:4739, 1995.
- [100] S. Pouget, M. Alba, M. Fanjat, and M. Nogues. Crystal structure and magnetic

- interactions in CdCr_2S_4 a simple insulating ferromagnet. *Physica B*, 180-181:244, 1992.
- [101] K. Dwight and N. Menyuk. Magnetic interactions and spiral ground states in spinels with application to ZnCr_2Se_4 . *Phys. Rev.*, 163:435, 1967.
- [102] P. K. Baltzer, P. J. Wotjowicz, M. Robbins, and E. Lopatin. Magnetic interactions in spinels. *Phys. Rev.*, 151:367, 1966.
- [103] M. Nauciel-Bloch and R. Plumier. Magnetic structures in spinel b-site lattices with ordered diamagnetic ions at the A-sites. *Sol. Stat. Comm.*, 9:223, 1971.
- [104] P. Veillet and K. Le-Dang. Randomly ferromagnetic behavior of the mixed spinel system $\text{CdCr}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{S}_4$. *Phys. Rev. B*, 33:7855, 1986.
- [105] M. Mery, P. Veillet, and K. Le-Dang. Randomly ferromagnetic behavior of the mixed spinel system $\text{CdCr}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{S}_4$. *Phys. Rev. B*, 31:2656, 1985.
- [106] I. A. Campbell and S. Senoussi. Reentrant systems: a compromise between spin glass and ferromagnetic order. *Phil. Mag. B*, 65:1267, 1992.
- [107] S. Senoussi, S. Hadjoudj, and R. Fourmeaux. Magnetic structures in reentrant spin-glasses observed by transmission electron microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1013, 1988.
- [108] I. Mirebeau, S. Itoh, S. Mitsuda, T. Watanabe, Y. Endoh, M. Hennion, and P. Calmettes. Evidence of magnetic domains in the reentrant spin glasses $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ studied by neutron depolarization. *Phys. Rev. B*, 44:5120, 1991.
- [109] I. Mirebeau, S. Itoh, S. Mitsuda, T. Watanabe, Y. Endoh, M. Hennion, and R. Pappoular. Neutron depolarization in a reentrant spin-glass system: Amorphous Fe-Mn. *Phys. Rev. B*, 41:11405, 1990.
- [110] H. Kitatani, S. Miyashita, and M. Suzuki. Reentrant phenomena in some ionic spin systems rigorous results and effects of an external field. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 55:865, 1986.
- [111] S. Miyashita. Spin correlation functions on frustrated lattices. *Prog. Theor. Phys.*, 69:714, 1983.
- [112] K. Jonason, P. Nordblad, J. Hammann E. Vincent, and J.-P. Bouchaud. Memory interference effects in spin glasses. *Eur. Phys. J. B*, 13:99, 2000.
- [113] K. Jonason, J. Mattson, and P. Nordblad. Chaos in the ferromagnetic phase of a reentrant ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 77:2562, 1996.
- [114] A. S. Wills, A. Harrison, C. Ritter, and R. I. Smith. Magnetic properties of pure and diamagnetically doped jarosite: Model kagomé antiferromagnets with variable coverage of the magnetic lattice. *Phys. Rev. B*, 61:6156, 2000.
- [115] A. S. Wills, A. Harrison, S. A. M. Mentink, T. E. Mason, and Z. Tun. Magnetic correlations in deuterium jarosite, a model $S=5/2$ kagomé antiferromagnet. *Europhys. Lett.*, 42:325, 1998.

- [116] A. Harrison, A. S. Wills, and C. Ritter. Long-range order induced by diamagnetic dilution of jarosites, model kagomé antiferromagnets. *Physica B*, 241:772, 1998.
- [117] A. S. Wills, G. S. Oakley, D. Visser, J. Frunzke, A. Harrison, and K. H. Andersen. Short-range order in the topological spin glass $(\text{D}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ using wxyz polarized neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, 64:094436, 2001.
- [118] A. Harrison, K. M. Kojima, A. S. Wills, Y. Fudamoto, M. I. Larkin, G. M. Luke, B. Nachumi, Y. J. Uemura, D. Visser, and J. S. Lord. μSR studies of the kagome antiferromagnet. *Physica B*, 289-290:217, 2000.
- [119] P. Bonville. communication privée.
- [120] A. S. Wills, V. Dupuis, E. Vincent, J. Hammann, and R. Calemczuk. Aging in a topological spin glass. *Phys. Rev. B*, 62:R9264, 2000.
- [121] I. Ritchey, P. Chandra, and P. Coleman. Spin folding in the two-dimensional Heisenberg kagomé antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 47:15342, 1993.
- [122] P. Chandra, P. Coleman, and I. Ritchey. The anisotropic kagomé antiferromagnet: a topological spin glass? *J. Phys. I France*, 3:591, 1993.
- [123] L. Berthier and P. C. S. Holdsworth. Surfing on a critical line: Rejuvenation without chaos, memory without a hierarchical phase space. *Europhys. Lett.*, 58:35, 2002.
- [124] P. Chandra, M. V. Feigelman, L. B. Ioffe, and D. M. Kagan. History dependence and aging in a periodic long-range josephson array. *Phys. Rev. B*, 56:11553, 2000.
- [125] M. J. P. Gingras, C. V. Stager, N. P. Raju, B. D. Gaulin, and J. E. Greedan. Static critical behavior of the spin-freezing transition in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.*, 78:947, 1997.
- [126] C. H. Booth, J. S. Gardner, G. H. Gwei, R. H. Heffner, F. Bridges, and M. Subramanian. Local lattice disorder in the geometrically frustrated spin-glass pyrochlore $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, 62:R755, 2000.
- [127] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa, , and A. S. Cooper. Elementary excitations in a diluted antiferromagnetic kagomé lattice. *Phys. Rev. B*, 45:2505, 1992.
- [128] A. Keren, P. Mendels and M. Horvatic, F. Ferrer, Y. J. Uemura, M. Mekata, and T. Asano. Ga NMR in the kagome lattice compound $\text{SrCr}_{9-x}\text{Ga}_{3+x}\text{O}_{19}$. *Phys. Rev. B*, 57:10745, 1998.
- [129] A. Keren, Y. J. Uemura, G. Luke, P. Mendels, M. Mekata, and T. Asano. Magnetic dilution in the geometrically frustrated $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$ and the role of local dynamics: a muon spin relaxation study. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3450, 2000.
- [130] L. Limot, P. Mendels, G. Collin, C. Mondelli, B. Ouladdiaf, H. Mutka, N. Blanchard, and M. Mekata. Susceptibility and dilution effects of the kagomé bilayer geometrically frustrated network: A Ga NMR study of $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. *Phys. Rev. B*, 65:144447, 2002.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. A. Mydosh. *Spin glasses: an experimental introduction*. Taylor and Francis, London, Washington, DC, 1993.
- [2] K. Binder and A.P. Young. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts and open questions. *Rev. Mod. Phys.*, 58:801, 1986.
- [3] K. H. Fisher and J.A. Hertz. *Spin glasses*. Cambridge University Press, 1995.
- [4] M. Mézard, G. Parisi, and M. A. Virasoro. Spin glass theory and beyond. *World Scientific Lecture Notes in Physics*, 0:0, 1987.
- [5] S. Nagata, P. H. Keesom, and H. R. Harrison. Low dc susceptibility of a Cu:Mn spin glass. *Phys. Rev. B*, 19:1633, 1979.
- [6] D. Hüser, L. E. Wenger, A. J. van Duynveldt, and J. A. Mydosh. Dynamical behavior of the susceptibility around the freezing temperature in EuSrS. *Phys. Rev. B*, 27:3100, 1983.
- [7] L. Lundgren, P. Svedlindh, P. Nordblad, and O. Beckman. Dynamics of the relaxation-time spectrum in a CuMn spin-glass. *Phys. Rev. Lett.*, 51:911, 1983.
- [8] R. V. Chamberlin. Time decay of the thermoremanent magnetization in spin glasses as a function of the time spent in the field cooled-state. *Phys. Rev. B*, 30:5393, 1984.
- [9] E. Vincent, J. Hammann, and M. Ocio. Slow dynamics in spin glasses and other complex systems. *Recent Progress in Random Magnets, World Scient. Pub. Co. Pte. Ltd., Singapore*, 5:207–236, 1992.
- [10] E. Vincent, J. Hammann, M. Ocio, J.-P. Bouchaud, and L. F. Cugliandolo. Slow dynamics and aging in spin glasses. *Proceedings of the Sitges Conference on Glassy Systems*, 5:265–286, 1996.
- [11] J.-P. Bouchaud. Weak ergodicity breaking and aging in disordered systems. *J. Phys. I (France)*, 2:1705, 1992.
- [12] M. Alna, J. Hammann, M. Ocio, Ph. Refregier, and H. Bouchiat. Spin-glass dynamics from magnetic noise, relaxation, and susceptibility measurements. *J. Appl. Phys.*, 61:3683, 1987.
- [13] Ph. Refregier, E. Vincent, J. Hammann, and M. Ocio. Ageing phenomena in a spin glass: effect of temperature changes below T_g . *J. Phys. (France)*, 48:1533, 1987.

- [14] F. Lefloch, J. Hammann, M. Ocio, and E. Vincent. Can aging discriminate between the droplet model and a hierarchical description in spin glasses. *Europhys. Lett.*, 18:647, 1992.
- [15] K. Jonason, E. Vincent, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud. Memory and chaos effects in spin glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 81:3243, 1998.
- [16] C. Djurberg, P. Granberg, J. Mattsson, and P. Nordblad. Overlap length in spin glasses imposed by magnetic field perturbations. *Phys. Rev. B*, 50:15775–15778, 1994.
- [17] F. Lefloch, J. Hammann, M. Ocio, and E. Vincent. Spin glasses in a magnetic field: Phase diagram and dynamics. *Physica B*, 203:63–74, 1994.
- [18] E. Vincent, J.-P. Bouchaud, J. Hammann, and J. Lefloch. Contrasting effects of field and temperature variations on ageing in spin glasses. *Phil. Mag. B*, 71:489–500, 1995.
- [19] D. S. Dean E. Vincent, J.-P. Bouchaud and J. Hammann. Aging in spin glasses as a random walk: Effect of a magnetic field. *Phys. Rev. B*, 52:1050–1060, 1995.
- [20] S. Edwards and P. W. Anderson. Theory of spin glasses. *J. Phys. F*, 5:965, 1975.
- [21] A. P. Young. Spin glasses and random fields. *World Scientific, Singapore*, 1998.
- [22] D. Sherrington and S. Kirkpatrick. Solvable model of a spin-glass. *Phys. Rev. Lett.*, 35:1792, 1975.
- [23] D. Sherrington and B. W. Southern. Spin glass versus ferromagnet. *J. Phys. F*, 5:L49, 1975.
- [24] G. Parisi. Toward a mean field theory for spin glasses. *Phys. Lett. A*, 73, 1979.
- [25] G. Parisi. A sequence of approximated solutions to the S-K model. *J. Phys. A*, 13:L115, 1980.
- [26] G. Parisi. The order parameter for spin glasses: a function on the interval 0-1. *J. Phys. A*, 13:1101, 1980.
- [27] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan. On the out-of-equilibrium relaxation of the Sherrington-Kirkpatrick model. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 27:5749, 1994.
- [28] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Fluctuation-dissipation theorem violation during the formation of a colloidal glass. *Europhys. Lett.*, 53:511, 2001.
- [29] D. Herisson and M. Ocio. Fluctuation-dissipation ratio of a spin glass in the aging regime. *Phys. Rev. Lett*, 88:257202, 2002.
- [30] J.-P. Bouchaud and D.S. Dean. Aging on parisi's tree. *J. Phys. I France*, 5:265–286, 1995.
- [31] D. S. Fisher and D. A. Huse. Ordered phase of short-range ising spin-glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1601, 1986.
- [32] D. S. Fisher and D. A. Huse. Nonequilibrium dynamics of spin glasses. *Phys. Rev. B*, 38:373, 1988.

- [33] D. S. Fisher and D. A. Huse. Equilibrium behavior of the spin-glass ordered phase. *Phys. Rev. B*, 38:386, 1988.
- [34] A. J. Bray and M. A. Moore. Chaotic nature of the spin glass phase. *Phys. Rev. Lett.*, 58:57, 1987.
- [35] G. J. M. Koper and H. J. Hilhorst. A domain theory for linear and nonlinear aging effects in spin glasses. *J. Phys. France*, 49:429, 1988.
- [36] A. P. Malozemoff and B. Barbara. Physical model for static and dynamic scaling in spin glasses. *J. Appl. Phys.*, 57:3410, 1985.
- [37] M. Ocio, J. Hammann, and E. Vincent. Towards a phenomenological cluster picture for the spin-glass phase. *J. Magn. Magn. Mat.*, 90, 1990.
- [38] J. Hammann, M. Ocio, and E. Vincent. Attempt at a comprehensive description of the slow spin glass dynamics. *Relaxation in complex systems and related topics*, Plenum Press, New-York, 1990., page 11, 1990.
- [39] J. Kisker, L. Santen, M. Schreckenberg, and H. Rieger. Off-equilibrium dynamics in finite-dimensional spin glass models. *Phys. Rev. B*, 53:6418, 1996.
- [40] E. Marinari, G. Parisi, and Juan Ruiz-Lorenzo. Numerical simulations of spin glass systems. *Contribution to the volume: Spin Glasses and Random Fields*, edited by P. Young, 1998.
- [41] T. Komori, H. Yoshino, and H. Takayama. Numerical study on aging dynamics in ising spin-glass models: temperature-change protocols. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A.*, 69:228, 2000.
- [42] M. Picco, F. Ricci-Tersenghi, and F. Ritort. Aging effects and dynamic scaling in the 3D Edwards-Anderson spin glasses: a comparison with experiments. *Eur. Phys. J. B*, 21:211, 2001.
- [43] M. Picco, F. Ricci-Tersenghi, and F. Ritort. Chaotic, memory, and cooling rate effects in spin glasses: Evaluation of the edwards-anderson model. *Phys. Rev. B*, 63:174412, 2001.
- [44] L. Berthier and J.-P. Bouchaud. Geometrical aspects of aging and rejuvenation in the Ising spin glass: a numerical study. *preprint cond-mat/0202069*, 2002.
- [45] S. Ciliberto L. Bellon and C. Laroche. Memory in the aging of a polymer glass. *Europhys. Lett.*, 51:551, 2000.
- [46] L. Bellon, S. Ciliberto, and C. Laroche. Advanced memory effects in the aging of a polymer glass. *Eur. Phys. J. B*, 25:223, 2002.
- [47] L. C. E. Struik. Physical aging in amorphous polymers and other materials. *Elsevier North-Holland Inc.*, 1978.
- [48] F. Alberici-Kious, J.-P. Bouchaud, L. F. Cugliandolo, P. Doussineau, and A. Levelut. Aging in $K_{1-x}Li_xTaO_3$: a domain growth interpretation. *Phys. Rev. Lett.*, 81:4987, 1998.

- [49] P. Doussineau, T. de Lacerda-Aroso, and A. Levelut. Non ergodic aging in potassium niobio-tantalate crystals. *Eur. Phys. J. B*, 16:455, 2000.
- [50] R. L. Leheny and S. R. Nagel. Frequency domain study of physical aging in a simple liquid. *Phys. Rev. B*, 57:5154, 1998.
- [51] L. Cipelletti, S. Manley, R. C. Ball, and D. A. Weitz. Universal aging features in the restructuring of fractal colloidal gels. *Phys. Rev. Lett.*, 84:2275, 2000.
- [52] M. Cloitre, R. Borrega, and L. Leibler. Rheological aging and rejuvenation in microgel pastes. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4819, 2000.
- [53] P. Chandra, M. V. Feigelman, L. B. Ioffe, and D. M. Kagan. History dependence and aging in a periodic long-range josephson array. *Phys. Rev. B*, 56:11553, 1997.
- [54] A. P. Ramirez. Geometrical frustration. *Magnetic Materials, North-Holland Physics*, 2000.
- [55] M. Alba, J. Hammann, and M. Nogues. Phase diagrams of two dilute insulating systems with competing interactions: $\text{CdCr}_{2x}\text{In}_{2-2x}\text{S}_4$ and $\text{ZnCr}_{2x}\text{Al}_{2-2x}\text{S}_4$. *J. Phys. C*, 15:5441, 1982.
- [56] E. Vincent and J. Hammann. Critical behaviour of the $\text{CdCr}_{2x0.85}\text{In}_{2x0.15}\text{S}_4$ insulating spin glass. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.*, 20:2659, 1987.
- [57] E. Vincent, J. Hammann, and M. Alba. Dynamic critical behaviour of the $\text{CdCr}_{2x0.85}\text{In}_{2x0.15}\text{S}_4$ spin glass. *Sol. Stat. Comm.*, 58:57, 1986.
- [58] A. Ito, E. Torikai, S. Morimoto, H. Haruga, M. Kikuchi, Y. Syono, and H. Takei. Behavior of the transverse spin component in the short-range ising spin glass $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 59:829, 1990.
- [59] K. Gunnarsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga, and A. Ito. *Phys. Rev. B*, 43:8199, 1991.
- [60] A. Ito, H. Aruga, E. Torikai, M. Kikuchi, Y. Syono, and H. Takei. Time-dependent phenomena in a short range ising spin glass, $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 57:483, 1986.
- [61] H. Aruga, T. Tokoro, and A. Ito. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 57:261, 1988.
- [62] H. Kawamura. Chiral ordering in heisenberg spin glasses in two and three dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3785, 1992.
- [63] H. Kawamura. Dynamical simulation of spin-glass and chiral-glass orderings in three-dimensional Heisenberg spin glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 80:5421, 1998.
- [64] K. Hukushima and H. Kawamura. Chiral-glass transition and replica symmetry breaking of a three-dimensional Heisenberg spin glass. *Phys. Rev. E*, 61:R1008, 2000.
- [65] D. Petit. *Nature de la phase basse température des verres de spin Heisenberg en dimension 3*. PhD thesis, Université Paris XI, 2002.
- [66] D. Petit, L. Fruchter, and I. A. Campbell. Ordering in heisenberg spin glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 88:207206, 2002.

- [67] D. Petit, L. Fruchter, , and I. A. Campbell. Ordering in a spin glass under applied magnetic field. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5130, 1999.
- [68] I. A. Campbell, D. Petit, P. O.Mari, and L. W. Bernardi. Critical exponents in spin glasses : numerics and experiments. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A*, 69:186, 2000.
- [69] P. E. Jönsson, H. Yoshino, P. Nordblad, H. Haruga Katori, and A. Ito. Domain growth by isothermal aging in 3d Ising and Heisenberg spin glasses. *preprint condmat/0112389*.
- [70] S. F. Edwards and P. W. Anderson. Theory of spin glasses. *J. Phys. F*, 5:965, 1975.
- [71] Y. G. Joh, R. Orbach, G. G. Wood, J. Hammann, and E. Vincent. Extraction of the spin glass correlation length. *Phys. Rev. Lett.*, 82:438, 1999.
- [72] J.-P. Bouchaud, V. Dupuis, J. Hammann, and E. Vincent. Separation of time and length scales in spin glasses: temperature as a microscope. *Phys. Rev. B*, 65:024439, 2001.
- [73] M. Mézard, G. Parisi, and M. A. Virasoro. Spin glass theory and beyond. *World Scientific Lecture Notes in Physics*, 1987.
- [74] J. Hammann, M. Lederman, M. Ocio, R. Orbach, and E. Vincent. Spin glass dynamics, relation between theory and experiment: a beginning. *Physica A*, 185:278, 1992.
- [75] M. Sasaki, V. Dupuis, J.-P. Bouchaud, and E. Vincent. Deviations from perfect memory in spin glass temperature cycling experiments. *preprint cond-mat/0205137*, 2002.
- [76] R. Mathieu, P. Nordblad, D. N. H. Nam, N. X. Phuc, and N. V. Khiem. Short range ferromagnetism and spin glass state in $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 63:174405, 2001.
- [77] T. Komori, H. Yoshino, and H. Takayama. Numerical study on aging dynamics in Ising spin-glass models: temperature-change protocols. *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl. A*, 69:228, 2000.
- [78] H. Takayama and K. Hukushima. Numerical study on aging dynamics in the 3d Ising spin-glass model. iii. cumulative memory and chaos effect in the temperature shift protocol. *preprint cond-mat/0205276*, 2002.
- [79] H. Yoshino, A. Lemaître, and J.-P. Bouchaud. Multiple domain growth and memory in the droplet model for spin glasses. *Eur. Phys. J. B*, 20:367, 2001.
- [80] P. Granberg, L. Lundgren, and P. Nordblad. Non-equilibrium relaxation in a CuMn spin glass. *Jour. Magn. Magn. Mat.*, 92:228, 1990.
- [81] A. J. Kovacs. *Adv. Polym. Sci.*, 3:394, 1963.
- [82] A. J. Kovacs et al. *Journal of Polymer Science*, 17:1097, 1979.
- [83] A. Parker and V. Normand. The spin glass dynamics of gelatine gels. *preprint, unpublished*, 2002.

- [84] E. V. Colla, L. K. Chao, M. B. Weissman, and D. D. Viehland. Aging in a relaxor ferroelectric: scaling and memory effects. *Phys. Rev. Lett.*, 85:3033, 2000.
- [85] A. V. Kityk, M. C. Rheinstädter, K. Knorr, and H. Rieger. Aging and memory effects in β -hydroochinone-clathrate. *preprint cond-mat/0110453*, 2001.
- [86] P. Doussineau, T. de Lacerda-Aroso, and A. Levelut. Aging and memory effects in a disordered crystal. *Europhys. Lett.*, 46:401, 1999.
- [87] J.-P. Bouchaud, P. Doussineau, T. de Lacerda-Aroso, and A. Levelut. Frequency dependence of aging, rejuvenation and memory in a disordered ferroelectric. *Eur. Phys. J. B*, 21:335, 2001.
- [88] L. F. Cugliandolo and J. Kurchan. Mean-field theory of temperature cycling experiments in spin glasses. *Phys. Rev. B*, 60:922, 1999.
- [89] S. Miyashita and E. Vincent. A microscopic mechanism for rejuvenation and memory effects in spin glasses. *Eur. Phys. J. B*, 22:203, 2001.
- [90] P. E. Jönsson, H. Yoshino, and P. Nordblad. Symmetrical temperature-chaos effect with positive and negative temperature shifts in a spin glass. *preprint cond-mat/0203444*.
- [91] T. Aspelmeier, A. J. Bray, and M. A. Moore. Why temperature chaos in spin glasses is hard to observe. *preprint cond-mat/0207300*, 2002.
- [92] E. Vincent, V. Dupuis, M. Alba, J. Hammann, and J.-P. Bouchaud. Aging phenomena in spin-glasses and ferromagnetic phases : domain growth and wall dynamics. *Europhys. Lett.*, 50:674, 2000.
- [93] J.-P. Bouchaud. *Aging in glassy systems: new experiments, simple models, and open questions*. Soft and fragile matter, M. E. Cates and M. R. Evans (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 2000) (preprint cond-mat/9910387) edition.
- [94] L. Balents, J.-P. Bouchaud, and M. Mézard. The large scale energy landscape of randomly pinned objects. *J. Phys. I*, 6:1007, 1996.
- [95] J. Houdayer and O. C. Martin. Droplet phenomenology and mean field in a frustrated and disordered system. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2554, 1998.
- [96] J. Houdayer and O. C. Martin. A geometrical picture for finite dimensional spin glasses. *Eur. Phys. Lett.*, 49:794, 2000.
- [97] J. Houdayer, F. Krzakala, and O. C. Martin. Large-scale low-energy excitations in 3-d spin glasses. *Eur. Phys. J. B*, 18:467, 2000.
- [98] J. Lamarcq, J.-P. Bouchaud, O. C. Martin, and M. Mezard. Non-compact local excitations in spin glasses. *Eur. Phys. Lett.*, 58:221, 2002.
- [99] S. Pouget and M. Alba. Spin arrangements in $\text{CdCr}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{S}_4$ -type insulating re-entrant compounds. *J. Phys. Condens. Matter*, 7:4739, 1995.
- [100] S. Pouget, M. Alba, M. Fanjat, and M. Nogues. Crystal structure and magnetic

- interactions in CdCr_2S_4 a simple insulating ferromagnet. *Physica B*, 180-181:244, 1992.
- [101] K. Dwight and N. Menyuk. Magnetic interactions and spiral ground states in spinels with application to ZnCr_2Se_4 . *Phys. Rev.*, 163:435, 1967.
- [102] P. K. Baltzer, P. J. Wotjowicz, M. Robbins, and E. Lopatin. Magnetic interactions in spinels. *Phys. Rev.*, 151:367, 1966.
- [103] M. Nauciel-Bloch and R. Plumier. Magnetic structures in spinel b-site lattices with ordered diamagnetic ions at the A-sites. *Sol. Stat. Comm.*, 9:223, 1971.
- [104] P. Veillet and K. Le-Dang. Randomly ferromagnetic behavior of the mixed spinel system $\text{CdCr}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{S}_4$. *Phys. Rev. B*, 33:7855, 1986.
- [105] M. Mery, P. Veillet, and K. Le-Dang. Randomly ferromagnetic behavior of the mixed spinel system $\text{CdCr}_{1.8}\text{In}_{0.2}\text{S}_4$. *Phys. Rev. B*, 31:2656, 1985.
- [106] I. A. Campbell and S. Senoussi. Reentrant systems: a compromise between spin glass and ferromagnetic order. *Phil. Mag. B*, 65:1267, 1992.
- [107] S. Senoussi, S. Hadjoudj, and R. Fourmeaux. Magnetic structures in reentrant spin-glasses observed by transmission electron microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1013, 1988.
- [108] I. Mirebeau, S. Itoh, S. Mitsuda, T. Watanabe, Y. Endoh, M. Hennion, and P. Calmettes. Evidence of magnetic domains in the reentrant spin glasses $\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x$ studied by neutron depolarization. *Phys. Rev. B*, 44:5120, 1991.
- [109] I. Mirebeau, S. Itoh, S. Mitsuda, T. Watanabe, Y. Endoh, M. Hennion, and R. Pappoular. Neutron depolarization in a reentrant spin-glass system: Amorphous Fe-Mn. *Phys. Rev. B*, 41:11405, 1990.
- [110] H. Kitatani, S. Miyashita, and M. Suzuki. Reentrant phenomena in some ising spin systems rigorous results and effects of an external field. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 55:865, 1986.
- [111] S. Miyashita. Spin correlation functions on frustrated lattices. *Prog. Theor. Phys.*, 69:714, 1983.
- [112] K. Jonason, P. Nordblad, J. Hammann E. Vincent, and J.-P. Bouchaud. Memory interference effects in spin glasses. *Eur. Phys. J. B*, 13:99, 2000.
- [113] K. Jonason, J. Mattson, and P. Nordblad. Chaos in the ferromagnetic phase of a reentrant ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, 77:2562, 1996.
- [114] S. Senoussi. Anisotropy in the zero field cooled states of $\text{Ni}_{79}\text{Mn}_{21}$ and $\text{Au}_{81}\text{Fe}_{19}$: irreversibility effects. *Phys. Rev. Lett.*, 51:2218, 1983.
- [115] A. S. Wills, A. Harrison, C. Ritter, and R. I. Smith. Magnetic properties of pure and diamagnetically doped jarosite: Model kagomé antiferromagnets with variable coverage of the magnetic lattice. *Phys. Rev. B*, 61:6156, 2000.
- [116] A. S. Wills, A. Harrison, S. A. M. Mentink, T. E. Mason, and Z. Tun. Magne-

- tic correlations in deuterium jarosite, a model $S=5/2$ kagomé antiferromagnet. *Europhys. Lett.*, 42:325, 1998.
- [117] A. Harrison, A. S. Wills, and C. Ritter. Long-range order induced by diamagnetic dilution of jarosites, model kagomé antiferromagnets. *Physica B*, 241:772, 1998.
 - [118] A. S. Wills, G. S. Oakley, D. Visser, J. Frunzke, A. Harrison, and K. H. Andersen. Short-range order in the topological spin glass $(D_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ using wxyz polarized neutron diffraction. *Phys. Rev. B*, 64:094436, 2001.
 - [119] A. Harrison, K. M. Kojima, A. S. Wills, Y. Fudamoto, M. I. Larkin, G. M. Luke, B. Nachumi, Y. J. Uemura, D. Visser, and J. S. Lord. μ SR studies of the kagome antiferromagnet. *Physica B*, 289-290:217, 2000.
 - [120] P. Bonville. communication privée.
 - [121] A. S. Wills, V. Dupuis, E. Vincent, J. Hammann, and R. Calemczuk. Aging in a topological spin glass. *Phys. Rev. B*, 62:R9264, 2000.
 - [122] I. Ritchey, P. Chandra, and P. Coleman. Spin folding in the two-dimensional Heisenberg kagomé antiferromagnet. *Phys. Rev. B*, 47:15342, 1993.
 - [123] P. Chandra, P. Coleman, and I. Ritchey. The anisotropic kagomé antiferromagnet: a topological spin glass? *J. Phys. I France*, 3:591, 1993.
 - [124] L. Berthier and P. C. S. Holdsworth. Surfing on a critical line: Rejuvenation without chaos, memory without a hierarchical phase space. *Europhys. Lett.*, 58:35, 2002.
 - [125] P. Chandra, M. V. Feigelman, L. B. Ioffe, and D. M. Kagan. History dependence and aging in a periodic long-range josephson array. *Phys. Rev. B*, 56:11553, 2000.
 - [126] M. J. P. Gingras, C. V. Stager, N. P. Raju, B. D. Gaulin, and J. E. Greedan. Static critical behavior of the spin-freezing transition in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet $Y_2Mo_2O_7$. *Phys. Rev. Lett.*, 78:947, 1997.
 - [127] C. H. Booth, J. S. Gardner, G. H. Gwei, R. H. Heffner, F. Bridges, and M. Subramanian. Local lattice disorder in the geometrically frustrated spin-glass pyrochlore $Y_2Mo_2O_7$. *Phys. Rev. B*, 62:R755, 2000.
 - [128] A. P. Ramirez, G. P. Espinosa, , and A. S. Cooper. Elementary excitations in a diluted antiferromagnetic kagomé lattice. *Phys. Rev. B*, 45:2505, 1992.
 - [129] A. Keren, P. Mendels and M. Horvatic, F. Ferrer, Y. J. Uemura, M. Mekata, and T. Asano. Ga NMR in the kagome lattice compound $SrCr_{9-x}Ga_{3+x}O_{19}$. *Phys. Rev. B*, 57:10745, 1998.
 - [130] A. Keren, Y. J. Uemura, G. Luke, P. Mendels, M. Mekata, and T. Asano. Magnetic dilution in the geometrically frustrated $SrCr_{9p}Ga_{12-9p}O_{19}$ and the role of local dynamics: a muon spin relaxation study. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3450, 2000.
 - [131] L. Limot, P. Mendels, G. Collin, C. Mondelli, B. Ouladdiaf, H. Mutka, N. Blanchard, and M. Mekata. Susceptibility and dilution effects of the kagomé bilayer

geometrically frustrated network: A Ga NMR study of $\text{SrCr}_{9p}\text{Ga}_{12-9p}\text{O}_{19}$. *Phys. Rev. B*, 65:144447, 2002.